ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

ACHTZIGSTER BAND

Mit 333 Textfiguren



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1933

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Printed in Germany

Physics
Copy
Harr.

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 6. Januar 1933.

Seite

W. Meissner und **K. Steiner,** Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XX. Ein Versuch, das Neutron in der Atmosphäre nachzuweisen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Eingegangen am 22. November 1932) 1

Philipp Frank, Lichtstrahlen und Wellenflächen in allgemein anisotropen Körpern. (Eingegangen am 22. November 1932) 4

A. v. Hippel, Die Entwicklungsgeschichte des elektrischen Funkens und seiner Vorentladungen. Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1932) 19

Wolfgang Kroll, Zur Theorie der thermoelektrischen Effekte bei tiefen Temperaturen. (Eingegangen am 13. November 1932) 50

L. S. Ornstein und **J. A. Vreeswijk jr.,** Messung des Intensitätsverhältnisses der Bor-Isotope B_{10} und B_{11}. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. November 1932) 57

D. A. Jackson, Das Kernmoment des Indiums. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. November 1932) 59

Max Wohlwill, Messung von elektrischen Dipolmomenten mit einer Molekularstrahlmethode. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für Physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 19.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. September 1932) 67

Friedrich Knauer, Über die Streuung von Molekularstrahlen in Gasen. I. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 20.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 28. August 1932) 80

Ernst Lau, Multiplex-Stufengitter. (Mitteilung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1932) 100

P. Görlich, Zur Theorie des Multiplex-Stufengitters. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. November 1932) 105

H. A. Stuart und **H. Volkmann,** Über den Zusammenhang zwischen der Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit und der geometrischen Struktur eines Moleküls. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1932) 107

B. Gross, Über die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Ionisation bei Ultrastrahlung. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1932) 125

A. Krebs, Über die Abstoßungsexponenten der Alkalihydride. (Eingegangen am 3. Dezember 1932) 134

Seite

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 23. Januar 1933.

Werner Braunbek, Die elektrische Leitfähigkeit des Quecksilbers bei hohen Temperaturen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1932) 137

Rudolf Frerichs, Zum Bogenspektrum des Schwefels. (Eingegangen am 9. Dezember 1932) 150

Hans Murmann, Die optischen Konstanten durchsichtigen Silbers. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1932) 161

H. A. Kramers, C. C. Jonker und **T. Koopmans,** Wigners Erweiterung des Thomas-Kuhnschen Summensatzes für ein Elektron in einem Zentralfeld. (Eingegangen am 2. Dezember 1932) 178

H. Johannson und **O. Scherzer,** Über die elektrische Elektronensammellinse. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1932) 183

O. Scherzer, Zur Theorie der elektronenoptischen Linsenfehler. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1932) 193

R. de L. Kronig, Zur Theorie der Supraleitfähigkeit II. (Eingegangen am 16. November 1932) 203

R. O. Herzog und **H. C. Kudar,** Zur kinetischen Theorie der Flüssigkeit. (Eingegangen am 25. November 1932) 217

A. Carrelli und **J. J. Went,** Über den Ramaneffekt in Flüssigkeiten. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1932) 232

H. Kallmann und **W. Lasareff,** Über die Isotopenuntersuchungen. (Sauerstoff, Neon und Chlor.) (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. September 1932) 237

Karl Hans Dommerich, Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. IV. Plastizitätsbeginn gleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1932) 242

W. Hubmann, Über die Querleitfähigkeit in festen Dielektriken. (Mitteilung aus dem Heinrich Hertz-Institut für Schwingungsforschung.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. November 1932) 252

H. Petersen, Zur Theorie der Röntgenabsorption molekularer Gase. II. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. November 1932) 258

E. Walles, Die Chappuisbanden des Ozons und das Borsäurespektrum. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1932) 267

L. A. Sommer, Über den langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums des Nachthimmellichtes. (Eingegangen am 8. November 1932) 273

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 31. Januar 1933.

Lise Meitner und **Kurt Philipp,** Die γ-Strahlen von Th C und Th C'' und die Feinstruktur der α-Strahlen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) (Eingegangen am 23. Dezember 1932) 277

Seite

P. Jordan, Über die Multiplikation quantenmechanischer Größen. (Eingegangen am 17. Dezember 1932) 285

R. Becker und **H. F. W. Freundlich,** Beobachtungen an den Bitterschen Streifen bei einem Eisen-Siliciumblech. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1932) 292

Wilhelm Burgsmüller, Tieftemperatur-Zugfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1932) 299

E. Tiede und **G. Brückmann,** Zur Frage der Existenz eines Sperrschicht-Photoeffekts am Bleisulfid. (Eingegangen am 24. Dezember 1932) . . . 302

G. Kalckhoff, Über die Geschwindigkeitsverteilung der an Isolatoren ausgelösten Sekundärelektronen. Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1932) 305

Werner Fricke, Über den Quereffekt der Magnetostriktion. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1932) 324

A. Claassen und **C. F. Veenemans,** Dampfdruckbestimmungen von Ba O, Sr O, Ca O und deren Mischungen aus Verdampfungsgeschwindigkeitsmessungen. [Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven (Holland).] Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1932) 342

W. G. Burgers, Röntgenographische Untersuchung des Verhaltens von Ba O—Sr O-Gemischen beim Glühen. [Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland).] Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1932) 352

D. M. Bose und **P. K. Raha,** Über einen neuen photomagnetischen Effekt. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juni 1932) 361

D. M. Bose und **S. Datta,** Über die Natur der Absorptionszentren in Kristallen und Lösungen, die paramagnetische Ionen enthalten und über den Mechanismus ihrer Lichtabsorption. (Eingegangen am 20. Juni 1932) . . 376

R. Samuel und **Advi Rao R. Despande,** Absorptionsspektren komplexer Salze der Metalle Cr, Mn, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir und Pt. (Beiträge zur Theorie der koordinativen Bindung. II.) Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1932) 395

Felix Ehrenhaft, Bemerkungen zu der Abhandlung von E. Wasser: „Über Ladungsmessungen an Selenteilchen bei hohen Gasdrucken". Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1932) 402

Johannes Zirkler, Bemerkung zu der Arbeit von Kurt Sitte: „Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten". (Eingegangen am 16. Dezember 1932) 412

Manne Siegbahn, Bemerkungen zu der Arbeit von H. Seemann: „Korrektionsrechnungen für Röntgenspektrometer". Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Dezember 1932) 413

W. Kast, Berichtigung zu der Arbeit: Abweichungen von der Summenregel im Spektrum des Strontiums 414

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 6. Februar 1933.

A. Sommerfeld, Über die höheren Ionisierungsspannungen der Atome im Thomas-Fermischen Modell. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Dezember 1932) 415

Seite

W. Lenz, Allgemeine Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien. (Eingegangen am 22. Dezember 1932) 423

Hans Jensen, Über einige für die Theorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien wichtige Integrale. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Dezember 1932) 448

Walter Glaser, Über geometrisch-optische Abbildung durch Elektronenstrahlen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1932) 451

K. Scharf und **O. Weinbaum,** Über das Verhalten von Sperrschicht-Photozellen bei Belichtung mit Röntgenstrahlen. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 18. November 1932) 465

E. Rupp, Über die Elektrizitätsbewegung durch Licht, Wärme und Kathodenstrahlen in Bleiglanz-Einkristallen. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 24. November 1932) 483

Bernhard Mrowka, Diamagnetische Suszeptibilität und Refraktion nach der Wellenmechanik. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1932) 495

H. Seemann, Der Einfluß der photographischen Entwicklungsfehler (Saum-Effekt) in der Spektrogrammetrie, insbesondere bei Bandkantenmessungen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1932) 506

Ragnar Rydberg, Über einige Potentialkurven des Quecksilberhydrids. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1932) 514

L. S. Ornstein und **H. Lindeman,** Die Anregungsfunktionen des atomaren Wasserstoffs. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichs-Universität, Utrecht.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1932) 525

N. Kalabuchow, Über den Sättigungsstrom bei lichtelektrischer Leitung des röntgenisierten Steinsalzes. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Oktober 1932) 534

Friedrich Voges, Ein Fortschritt in der quantitativen chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1932) 542

H. Rausch von Traubenberg, A. Eckardt und **R. Gebauer,** Über den Nachweis von γ-Strahlen bei der Zertrümmerung von Lithium. (Eingegangen am 1. Februar 1933) 557

A. Krebs und **H. Landsberg,** Berichtigung zu der Arbeit: Untersuchungen an schnellschwingenden Pendeln in Flüssigkeiten 558

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 16. Februar 1933.

Paul Kunze, Magnetische Ablenkung der Ultrastrahlen in der Wilsonkammer. (Mitteilung aus dem Rostocker Physikalischen Institut.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 6. November 1932) 559

W. Pauli, Einige die Quantenmechanik betreffende Erkundigungsfragen. (Eingegangen am 17. Dezember 1932) 573

W. Heisenberg, Über den Bau der Atomkerne. III. (Eingegangen am 22. Dezember 1932) 587

Seite

Arne Sandström und **Erik Carlsson,** Einige vorläufige Aufnahmen von Emissions- und Absorptionsspektren mit gebogenen Kristallen als Transmissionsgitter. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1932) 597

Erik Carlsson, Schwache Linien der K-Spektra von 42 Mo und 47 Ag. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1932) 604

R. Frisch und **E. Segrè,** Über die Einstellung der Richtungsquantelung. II. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 22.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1932) 610

J. Weiler, Die Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1932) 617

Hans Arens, Spektralphotometrie im kurzwelligen Ultraviolett. [Aus dem Wissenschaftlichen Zentrallaboratorium der photographischen Abteilung der I. G. Farbenindustrie A.-G. (Agfa).] Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1932) 629

O. Stierstadt, Über neue Erscheinungen bei der Widerstandsänderung von Wismuteinkristallen in Magnetfeldern. I. Eine elektrische Methode zur Kristallstrukturanalyse. Mit 23 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1932) 636

E. Regener, Der Energiestrom der Ultrastrahlung. (Eingegangen am 2. Januar 1933) 666

Hermann Hase, Die Elektronenemission der Metalle unter Einwirkung monochromatischer Röntgenstrahlen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1932) 670

Theodor Sexl, Bemerkung zur Streuung gleichartiger Teilchen. (Eingegangen am 23. Dezember 1932) 690

N. Akulov, Zur Theorie der galvanomagnetischen und galvanoelastischen Effekte. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Dezember 1932) 693

L. Zehnder, Zur Untersuchung ultravioletter Strahlung. (Eingegangen am 24. Dezember 1932) 699

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 23. Februar 1933.

G. Bethe, Über die chemischen und physikalischen Bedingungen der lichtelektrisch wirksamen Wasserstoffbeladung des Platins und Palladiums. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Januar 1933) 701

Ebbe Rasmussen, Über das Bogenspektrum der Radiumemanation. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Dezember 1932) 726

S. Valentiner und **G. Becker,** Suszeptibilität und elektrische Leitfähigkeit von Kupfer-Mangan-Legierungen. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1932) 735

B. Josephy, Die Reflexion von Quecksilber-Molekularstrahlen an Kristallspaltflächen. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität Nr. 21.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Dezember 1932) 755

Seite

R. Peierls, Zur Theorie des Diamagnetismus von Leitungselektronen. (Eingegangen am 8. Dezember 1932) 763

O. Klein, Zur Frage der quasimechanischen Lösung der quantenmechanischen Wellengleichung. (Eingegangen am 24. Dezember 1932) 792

A. E. van Arkel und **M. G. van Bruggen,** Rekristallisation und Verfestigung von Aluminium bei plastischer Torsion. [Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven (Holland).] Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1932) 804

Lotte Posener, Zur Theorie des Elektronenmikroskops. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Dezember 1932) 813

Herbert Fröhlich, Über die Lage der Absorptionsspektra photochemisch verfärbter Alkalihalogenidkristalle. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Januar 1933) 819

Mizuho Satô, Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. I. (Eingegangen am 24. November 1932) 822

Autorenregister 827

Namenregister für Band 76 bis 80 830

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XX.

Ein Versuch, das Neutron in der Atmosphäre nachzuweisen.

Von **W. Meissner** und **K. Steiner** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 22. November 1932.)

Einleitung. Anreicherung. Meßmethode. Ergebnis. Diskussion.

Einleitung. Nach der Entdeckung des Neutrons durch Chadwick ist von Swinne[1]) die Frage angeschnitten worden, ob freies Neutron in der Atmosphäre vorkommen könne. Swinne kommt zu dem Ergebnis, daß dies möglich erscheint, indem sich das Neutron in der Atmosphäre seit dem Bestehen der Erde in 10^{10} bis 10^{9} Jahren etwa bis zu 10^{-10} bis 10^{-11} Volumenteilen angesammelt haben könne, wenn 3 g Neutron jährlich auf die Erde gelangen. Es erscheint ihm daher die Prüfung der schwer verflüssigbaren Anteile der Luft auf einen Neutrongehalt angebracht[2]). Das Neutron wird als neutraler Atomkern voraussichtlich aus einem Proton und Elektron bestehen und keine äußeren Elektronen besitzen. Wegen eines eventuell vorhandenen magnetischen Momentes[3]) hält Swinne es trotzdem für möglich, daß das Neutron kristalline Materie nur langsam durchdringt, und zwar bei den gaskinetischen Geschwindigkeiten, die Zimmertemperatur entsprechen. Sollte es außerdem einen niedrigeren Siedepunkt als Helium haben und in flüssigen Gasen nicht stark löslich sein, so könnte mit Hilfe von flüssigem Helium eine so starke Anreicherung des Neutrons gelingen, daß ein Gehalt von 10^{-10} bis 10^{-11} Volumenteilen des Neutrons in der Atmosphäre noch nachweisbar wird.

Anreicherung. Die in Betracht gezogene Anreicherung des Neutrongases findet zunächst bei der Gewinnung des Neon-Helium-Gemisches statt. Dieses Gasgemisch wird bei der Luftverflüssigung nicht mit verflüssigt und in den technischen Anlagen der Linde-Gesellschaft in einem besonderen Behälter aufgefangen. Es wird eventuell das in der Luft befindliche Neutron mit enthalten. Nach Entfernen des Stickstoffs wird das Gemisch in die Bestandteile Neon und Helium dadurch getrennt, daß das Neon mit

[1]) R. Swinne, ZS. f. techn. Phys. **13**, 279, 1932.

[2]) Herr Swinne hat dem Erstgenannten von uns auch noch persönlich vorgeschlagen, diese Prüfung vorzunehmen.

[3]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **77**, 1, 1932; **78**, 163, 1932; R. F. Bacher u. E. U. Condon, Phys. Rev. **41**, 683, 1932.

Hilfe von flüssigem bzw. festem Wasserstoff ausgefroren wird, während das Helium gasförmig bleibt und abgepumpt wird. Dabei wird das Neutron eventuell als Gas mit dem Helium weggepumpt werden und in letzterem angereichert enthalten sein. Eine weitere Anreicherung des Neutrons haben wir dadurch zu erreichen versucht, daß wir das so gewonnene Helium verflüssigten, wobei das Neutron wieder gasförmig bleiben soll und sich daher völlig in dem nicht verflüssigten kleinen Teil des Heliums befinden muß. Dieses Heliumgas wird in die eigentliche Meßapparatur eingelassen und auf seinen Neutrongehalt untersucht, wobei nochmals eine Anreicherung an Neutron erfolgt.

Meßmethode. Zum Nachweis des Neutrons in der so gewonnenen Heliumprobe konnte dieselbe Apparatur verwendet werden, die bisher zum Heliumnachweis im Neon diente[1]), indem als Kältebad flüssiges Helium an Stelle von flüssigem Wasserstoff verwendet wurde. Das zu untersuchende Gas wird dabei in ein bekanntes Volumen V eingelassen und sein Fülldruck gemessen. Mit Hilfe von flüssigem Helium, das unter einem Dampfdruck von etwa 5 mm Quecksilbersäule siedet, wird dann dieses Gas in einem kleinen Volumen V_K kondensiert und der Druck an einem angeschlossenen Quecksilbermanometer abgelesen. Dieser Druck setzt sich aus dem Dampfdruck des Heliums und dem Partialdruck des im Helium eventuell enthaltenen Neutrons zusammen. Um letzteren genau bestimmen zu können, wird das nach der Kondensation noch in V befindliche Gas durch Verdrängen mit Quecksilber ebenfalls in das kleine Volumen V_K komprimiert. Dabei kondensiert wieder das Helium, ohne seinen Dampfdruck zu ändern. Der Partialdruck des Neutrons aber steigt im umgekehrten Verhältnis der Volumenverkleinerung an, falls es sich noch nahezu wie ein ideales Gas verhält.

Ergebnis. Beim Komprimieren des Gases aus V in V_K wurde eine merkliche Druckerhöhung nicht beobachtet. Unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit läßt sich aus diesem Versuch als obere Grenze für den Neutrongehalt der untersuchten Heliumprobe ein Volumengehalt von 10^{-5} Volumenteilen angeben. Bei der Gewinnung des Neon-Helium-Gemisches aus der Luft und der anschließenden Trennung vom Neon ist mit einer Anreicherung auf das $2 \cdot 10^5$fache zu rechnen, da der Volumengehalt an Helium in der Atmosphäre $5 \cdot 10^{-6}$ Volumenteile beträgt. Bei der Verflüssigung des Heliums sind 450 Liter Heliumgas verwendet worden, von denen 150 Liter gasförmig blieben. In diesen 150 Liter Heliumgas sollte

[1]) W. Meissner u. K. Steiner, ZS. f. d. ges. Kälte-Industrie **39**, 49, 75, 1932.

danach das Neutron nochmals auf das Dreifache angereichert worden sein. Die von uns untersuchte Heliumprobe könnte also das Neutron auf das $6 \cdot 10^5$fache angereichert enthalten haben. Mit diesen Zahlen läßt sich dann unter den zuerst gemachten Voraussetzungen aus der Kompression im Meßapparat die obere Grenze für den Neutrongehalt der Luft zu $1{,}6 \cdot 10^{-11}$ Volumenteilen berechnen[1]).

Diskussion. Dieser obere experimentelle Grenzwert des Neutrongehaltes der Luft entspricht etwa dem von Swinne berechneten Wert für den Fall eines Erdalters von 10^9 Jahren. Vom rein experimentellen Standpunkt aus kann das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung eventuell dadurch beeinträchtigt sein, daß Neutronteilchen von der ihnen bei Zimmertemperatur zukommenden Geschwindigkeit noch imstande sind, durch die Glaswand unserer Meßapparatur zu entweichen, selbst wenn sie durch dicke kristalline Metallwände nicht entweichen sollten. Die Verwendung von Glas war bei der von uns untersuchten Heliumprobe aber deshalb unbedenklich, weil das Helium schon wiederholt in Gasometern aufbewahrt worden war, die mit Öl oder Wasser abgeschlossen sind. Das Neutrongas konnte deshalb auch schon vorher durch den Flüssigkeitsabschluß entwichen sein. Es war anzunehmen, daß Glas das Neutron besser zurückhält als Öl oder Wasser.

Um ein Entweichen des Neutrons möglichst zu verhindern, soll noch eine Heliumprobe untersucht werden, die ebenfalls aus der Luft gewonnen und nur in dickwandigen Metallgefäßen aufbewahrt wird. Hierbei soll außerdem versucht werden, die Meßgenauigkeit noch zu erhöhen, um auch bezüglich der unteren Grenze des von Swinne vermuteten Neutrongehaltes etwas aussagen zu können.

---

[1]) Nach A. J. Rutgers (Physica **12**, 187, 1932) hat Gorter im Teyler-Laboratorium zu Haarlem den Versuch gemacht, das Neutron durch Zentrifugieren von Luft abzutrennen. Er fand, daß der Partialdruck in Luft von 1 Atm. kleiner als 0,01 mm Hg ist. Dem entspricht ein Neutrongehalt kleiner als $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ Volumenteile.

Lichtstrahlen und Wellenflächen in allgemein anisotropen Körpern.

Von **Philipp Frank** in Prag.

(Eingegangen am 22. November 1932.)

Die von A. Sommerfeld und I. Runge begründete vektoranalytische Behandlung der Strahlenoptik wird auf Medien von allgemeiner Anisotropie ausgedehnt, d. h. auf solche, bei denen der Brechungsquotient in beliebiger Weise von der Strahlrichtung abhängt. Als Beispiel eines Falles von Anisotropie, der nicht in die gewöhnliche Kristalloptik einzureihen ist, wird die Strahlenoptik eines bewegten Mediums behandelt.

A. Sommerfeld[1]) und I. Runge haben eine sehr elegante Darstellung der Strahlenoptik isotroper Medien gegeben, die von R. Rothe[2]) zu einer vektoranalytischen Behandlung der Differentialgeometrie ausgebaut wurde. Der Verfasser[3]) hat diese Methode auf den Strahlengang in bewegten Körpern ausgedehnt. A. Herzberger[4]) hat in vielen Arbeiten die vektoranalytische Darstellung der Strahlenoptik benutzt und deren Fruchtbarkeit zur Gewinnung neuer Sätze gezeigt. In seinem Vortrag auf der Mathematiker- und Physikertagung in *Elster* hat er auch ein Programm für die Ausdehnung dieser Behandlung auf allgemein anisotrope Körper entworfen. In der Tat zeigt sich, daß eine derartige Theorie, die ja im wesentlichen die Theorie des allgemeinen Variationsproblems für Raumkurven ist, sich sehr durchsichtig mit Hilfe von Vektorbetrachtungen darstellen läßt, wobei sich eine für den Physiker sehr anschauliche Theorie der Beziehungen zwischen Extremalen und Eikonalgleichung ergibt. Im folgenden soll eine Theorie des Strahlengangs in *allgemein anisotropen* Körpern entwickelt werden, wobei sich zeigt, daß sie an Anschaulichkeit und Durchsichtigkeit kaum hinter der Theorie des Strahlenganges in isotropen Körpern zurücksteht. Es scheint mir eine Darstellung der Strahlenoptik, die von den allgemeinsten anisotropen Körpern ausgeht, für den Physiker um so wünschenswerter, als man dadurch auch die Vorgänge in bewegten Körpern, die meist nur als eine Art Nachtrag oder Anhängsel zur geometrischen Optik angefügt

---

[1]) A. Sommerfeld u. I. Runge, Ann. d. Phys. **35**, 277, 1911.
[2]) R. Rothe, Jahresber. d. D. Math. Ver. 1912, S. 249ff.
[3]) Ph. Frank, Ann. d. Phys. **52**, 649ff., 1917.
[4]) Eine Zusammenfassung enthält das Buch M. Herzberger, Strahlenoptik. Berlin 1931.

werden, in der allgemeinen Theorie mit umfassen kann. An vielen Stellen habe ich mich dabei der eleganten Gestalt bedient, die C. Carathéodory[1]) der Variationsrechnung gegeben hat.

§ 1. Das Fermatsche Prinzip und die Lichtstrahlen. Ein *allgemeines anisotropes* Medium ist dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtgeschwindigkeit v als Funktion des Ortes (also z. B. der rechtwinkligen Koordinaten x, y, z) und der Strahlrichtung (etwa deren Richtungskosinusse ξ, η, ζ) gegeben ist. Also

$$v = v(x, y, z; \xi, \eta, \zeta) = v(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}), \tag{1}$$

wenn wir mit $\mathfrak{r}$ den „Lagevektor" (Komponenten x, y, z), mit $\bar{\mathfrak{s}}$ den „Richtungsvektor" (Komponenten ξ, η, ζ) bezeichnen. Es ist dabei

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = 1, \quad \bar{\mathfrak{s}}\bar{\mathfrak{s}} = 1. \tag{2}$$

Es sollen im folgenden „Einheitsvektoren" immer durch einen über den Buchstaben gesetzten Querstrich gekennzeichnet werden. Anstatt v können wir auch den Brechungsexponenten μ einführen, der durch

$$\mu(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}) = \frac{c}{v(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}})} \tag{3}$$

definiert ist, wenn c die konstante Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bedeutet. Wenn wir uns eine Kurve im Raum durch eine „Parameterdarstellung" gegeben denken, also $\mathfrak{r} \neq x, y, z$ als Funktionen einer willkürlichen Größe u:

$$\mathfrak{r} = \mathfrak{r}(u); \quad x = x(u); \quad y = y(u); \quad z = z(u), \tag{4}$$

so stellen die Gleichungen (4) nach dem *Fermatschen Prinzip* dann einen Lichtstrahl dar, wenn sie in

$$S = c\int \frac{\mathrm{d}\sigma}{v} = \int \mu\,\mathrm{d}\sigma = \int F(x, y, z, x', y', z')\,\mathrm{d}u \tag{5}$$

eingesetzt, diesem Integral einen extremen Wert erteilen. Dabei ist

$$\mathrm{d}\sigma = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}\,\mathrm{d}u, \quad \mathfrak{r}' = \frac{\mathrm{d}\mathfrak{r}}{\mathrm{d}u}, \quad x' = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}u} \text{ usw.} \tag{6}$$

$$F(x, y, z, x', y', z') = \mu(\mathfrak{r}, \mathfrak{s})\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}, \tag{7}$$

$$\bar{\mathfrak{s}} = \frac{\mathfrak{r}}{\sqrt{\mathfrak{r}'\,\mathfrak{r}'}}, \qquad \xi = \frac{x'}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}} \text{ usw.} \tag{8}$$

[1]) Siehe insbesondere sein Kapitel über Variationsrechnung in Frank-Mises, Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik, Bd. 1, 2. Aufl., S. 227 ff. Braunschweig 1930.

Die Differentialgleichungen der Lichtstrahlen sind also die „*Euler-Lagrange*schen" Differentialgleichungen des „homogenen" Variationsproblems, das Integral S in (5) zu einem Extremum zu machen. Diese Gleichungen lauten bekanntlich

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\frac{\partial F}{\partial x'} - \frac{\partial F}{\partial x} = 0, \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\frac{\partial F}{\partial y'} - \frac{\partial F}{\partial y} = 0, \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\frac{\partial F}{\partial z'} - \frac{\partial F}{\partial z} = 0. \tag{9}$$

Dabei ist F nach (7), (8) homogen vom ersten Grade in x', y', z', genügt also der Eulerschen Identität

$$x'\frac{\partial F}{\partial x'} + y'\frac{\partial F}{\partial y'} + z'\frac{\partial F}{\partial z'} = F. \tag{10}$$

Wenn wir die Gleichung (9) in Vektorform darstellen wollen, liegt es nahe, den Vektor mit den Komponenten $\partial F/\partial x'$, $\partial F/\partial y'$, $\partial F/\partial z'$ einzuführen. Da F homogen vom ersten Grade in x', y', z' ist, sind die Komponenten des neuen Vektors homogen von nulltem Grade in diesen Größen, hängen also nur von deren Verhältnissen oder, anders ausgedrückt, nur von der *Richtung* von $\mathfrak{r}'$ ab. Es läßt sich daher der neue Vektor, den wir mit $\mathfrak{p}$ bezeichnen wollen, als Funktion von $\mathfrak{r}$ und des Einheitsvektors $\bar{\mathfrak{s}}$ in der Richtung von $\mathfrak{r}'$ auffassen. Wir sagen: in jedem Raumpunkte $\mathfrak{r}$ wird dann dem Brechungsexponenten μ unseres Mediums und dem Einheitsvektor $\bar{\mathfrak{s}}$ ein Vektor $\mathfrak{p}$ eindeutig „zugeordnet". Wir schreiben

$$\nabla_{\mathfrak{r}'} F = \mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}). \tag{11}$$

Dabei wollen wir im folgenden durch den Vektor, der als Index des Symbols ∇ (Nabla) steht, andeuten, daß die durch ∇ angezeigte Differentialoperation nach den Komponenten dieses Vektors auszuführen ist. So bedeutet z. B. $\nabla_{\mathfrak{r}} F$ den Vektor mit den Komponenten $\partial F/\partial x$, $\partial F/\partial y$, $\partial F/\partial z$, während unter $\nabla_{\mathfrak{r}'} F$ in (11) die Differentiation nach x', y', z' zu verstehen ist. Wir nennen dann $\mathfrak{p}$ den „zugeordneten" Vektor zum Einheitsvektor $\bar{\mathfrak{s}}$ im Punkte $\mathfrak{r}$. M. Herzberger hat den Begriff des „*Normalenvektors*" eingeführt, das ist in unserer Ausdrucksweise des dem Strahlvektor (d. h. dem Einheitsvektor in der Richtung des Lichtstrahls) zugeordneten Vektors.

Wir wollen nun wirklich die Funktion $\mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}})$ durch $\mu(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}})$ ausdrücken. Wir haben zu diesem Zwecke in (11) für F seinen Wert aus (7) bei Beachtung von (8) einzusetzen. Daraus folgt zunächst

$$\frac{\partial F}{\partial x'} = \mu \frac{x'}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}} + \frac{\partial \mu}{\partial x'}\sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}. \tag{12}$$

Nun ist aber

$$\frac{\partial \mu}{\partial x'} = \frac{\partial \mu}{\partial \xi}\frac{\partial \xi}{\partial x'} + \frac{\partial \mu}{\partial \eta}\frac{\partial \eta}{\partial x'} + \frac{\partial \mu}{\partial \zeta}\frac{\partial \zeta}{\partial x'}. \tag{13}$$

Bei der Bildung der Ableitungen von μ nach den ξ, η, ζ ist zu bedenken, daß durch die physikalischen Eigenschaften des Mediums μ nur für diejenigen Werte von ξ, η, ζ bestimmt ist, welche der Bedingung (2) genügen. Dann wären die partiellen Ableitungen von μ nach ξ, η, ζ nicht definiert. Wir nehmen aber an, daß (1), (3) als ein analytischer Ausdruck in ξ, η, ζ gegeben ist, so daß die Differentialquotienten $\partial\mu/\partial\xi$ usw. einen bestimmten Sinn haben. In (13) sind die Ableitungen in diesem Sinne zu verstehen. Nach der Differentiation sind dann Werte einzusetzen, welche den Bedingungen (2) genügen.

Da nach (8)

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial x'} &= \frac{1-\xi^2}{\sqrt{x'^2+y'^2+z'^2}}, \qquad \frac{\partial \eta}{\partial x'} = -\frac{\xi\eta}{\sqrt{x'^2+y'^2+z'^2}}, \\ \frac{\partial \zeta}{\partial z'} &= -\frac{\xi\zeta}{\sqrt{x'^2+y'^2+z'^2}} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

ist, folgt aus (12), (13), (14)

$$\frac{\partial F}{\partial x'} = \mu\xi + \frac{\partial \mu}{\partial \xi} - \xi\left(\xi\frac{\partial \mu}{\partial \xi} + \eta\frac{\partial \mu}{\partial \eta} + \zeta\frac{\partial \mu}{\partial \zeta}\right) \tag{15}$$

und durch Zusammenfassung von (15) mit den analogen Gleichungen nach (11)

$$\mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}) = \mu\bar{\mathfrak{s}} + \nabla^*\mu. \tag{16}$$

Dabei ist ∇^* ein aus μ durch folgende Differentialoperation nach ξ, η, ζ entstehender Vektor

$$\nabla^*\mu = \nabla_{\bar{\mathfrak{s}}}\mu - \bar{\mathfrak{s}}(\bar{\mathfrak{s}}\,\nabla_{\bar{\mathfrak{s}}}\mu). \tag{16a}$$

Dieser Vektor steht offenbar auf $\mathfrak{s}$ senkrecht, denn aus (16a) und (2) folgt

$$\bar{\mathfrak{s}}\,\nabla^*\mu = 0. \tag{17}$$

Beim isotropen Medium, wo μ von $\bar{\mathfrak{s}}$ nicht abhängt, verschwindet $\nabla^*\mu$, so daß $\mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}) = \mu\bar{\mathfrak{s}}$, also der $\bar{\mathfrak{s}}$ zugeordnete Vektor dieselbe Richtung wie $\bar{\mathfrak{s}}$ hat, und sich nur seine Länge um den Faktor μ unterscheidet. Durch die Anisotropie addiert sich also zu $\mu\bar{\mathfrak{s}}$ noch ein auf $\bar{\mathfrak{s}}$ senkrecht stehender Vektor $\nabla^*\mu$. Man kann diesen nun durch ein gewöhnliches ∇-Symbol ausdrücken, und zwar durch folgende Überlegung, die noch den Vorteil hat, daß man von keiner analytischen Funktion ausgehen muß, da μ als Funktion von ξ, η, ζ auftritt und man von der physikalisch beobachteten Tatsache, daß jedem Wertesystem der ξ, η, ζ, das (2) genügt, ein bestimmtes

μ zugeordnet ist. Wir bestimmen eine Funktion $\mu^*(x, y, z, \xi, \eta, \zeta)$, die aus $\mu(x, y, z, \xi, \eta, \zeta)$ durch die Formel

$$\mu^*(x, y, z, \xi, \eta, \zeta) = \mu\left(x, y, z, \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}}, \frac{\eta}{\sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}}, \frac{\zeta}{\sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}}\right) \quad (18)$$

oder in Vektorform

$$\mu^*(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}) = \mu\left(\mathfrak{r}, \frac{\bar{\mathfrak{s}}}{\sqrt{\bar{\mathfrak{s}}\,\bar{\mathfrak{s}}}}\right) \quad (18a)$$

hervorgeht. Offenbar ist $\mu^* = \mu$, wenn (2) erfüllt ist, und bleibt so für alle Werte von ξ, η, ζ definiert, wenn μ nur für Wertsysteme definiert ist, die Gleichung (2) genügen. Da μ^* homogen nullter Ordnung in ξ, η, ζ, erfüllt es die Bedingung

$$\xi\frac{\partial\mu^*}{\partial\xi} + \eta\frac{\partial\mu^*}{\partial\eta} + \zeta\frac{\partial\mu^*}{\partial\zeta} = 0, \quad \bar{\mathfrak{s}}\,\nabla_{\bar{\mathfrak{s}}}\mu^* = 0 \quad (19)$$

und man nennt μ^* die „homogene Fortsetzung nullter Ordnung von μ". Man überzeugt sich leicht, daß

$$\frac{\partial\mu^*}{\partial\xi} = \frac{\partial\mu}{\partial\xi} - \xi\left(\xi\frac{\partial\mu}{\partial\xi} + \eta\frac{\partial\mu}{\partial\eta} + \zeta\frac{\partial\mu}{\partial\zeta}\right), \quad (20)$$

wenn nach Ausführung der Differentiation (2) verwendet wird, so daß nach (16)

$$\nabla^*\mu = \nabla_{\bar{\mathfrak{s}}}\mu^*(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}), \quad (21)$$

Wenn $\bar{\mathfrak{s}}$ zunächst ein beliebiger Vektor (kein „Einheitsvektor") ist, so folgt aus (16), (16a), daß zwischen einem Vektor $\bar{\mathfrak{s}}$ und dem „zugeordneten" $\mathfrak{p}$ die Beziehung

$$\bar{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{p} = (\bar{\mathfrak{s}}\,\bar{\mathfrak{s}})\,\mu - (1 - \bar{\mathfrak{s}}\,\bar{\mathfrak{s}})\,(\bar{\mathfrak{s}}\,\nabla_{\bar{\mathfrak{s}}}\mu) \quad (22)$$

besteht. Ist $\bar{\mathfrak{s}}$ ein Einheitsvektor, so wird wegen (2) daraus

$$\bar{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}) = \mu(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}); \quad (23)$$

umgekehrt folgt aus (21) (22) wieder (2), d. h.: die Bedingung (2), daß $\bar{\mathfrak{s}}$ ein Einheitsvektor ist, läßt sich auch in der Form schreiben, daß zwischen $\bar{\mathfrak{s}}$ und seinem „zugeordneten" Vektor die Beziehung (23) besteht.

Wir können jetzt die Differentialgleichungen (9) der Lichtstrahlen in Vektorform schreiben. Aus (9), (6), (7) folgt

$$\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{p}}{\mathrm{d}\sigma} - \nabla_{\mathfrak{r}}\mu = 0. \quad (24)$$

Wir betrachten jetzt eine Schar von Lichtstrahlen, von denen durch jeden Punkt des Raumes eine einzige hindurchgeht. Man kann sie dadurch geben, daß jedem Raumpunkt $\mathfrak{r}$ der Richtungsvektor $\bar{\mathfrak{s}}$ des Strahles zugeordnet wird, also durch Angabe der Funktion $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$. Für diese Schar werden auch alle Funktionen von $\mathfrak{r}$ und $\bar{\mathfrak{s}}$ Ortsfunktionen. Wir wollen etwa $\varphi(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}})$, wenn $\bar{\mathfrak{s}} = \bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$ gesetzt wird, $\hat{\varphi}(\mathfrak{r})$ nennen, also

$$\mu(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})) = \hat{\mu}(\mathfrak{r}), \qquad \mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})) = \hat{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}). \tag{25}$$

Dann genügt nach (24) jede derartige Schar von Lichtstrahlen $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$ der Gleichung

$$(\bar{\mathfrak{s}} \nabla_{\mathfrak{r}}) \hat{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}) - \nabla_{\mathfrak{r}} \mu(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}) = 0. \tag{26}$$

Dazu kommt die aus (2) folgende Beziehung

$$(\bar{\mathfrak{s}} \nabla_{\mathfrak{r}}) \bar{\mathfrak{s}} + (\bar{\mathfrak{s}} \times \operatorname{rot} \bar{\mathfrak{s}}) = 0. \tag{27}$$

Man erhält (27), wenn man in der für zwei beliebige Vektorfelder $\mathfrak{a}(\mathfrak{r})$ und $\mathfrak{b}(\mathfrak{r})$ gültigen Formel

$$\nabla(\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}) = (\mathfrak{a} \nabla)\mathfrak{b} + (\mathfrak{b} \nabla)\mathfrak{a} + (\mathfrak{a} \times \operatorname{rot} \mathfrak{b}) + (\mathfrak{b} \times \operatorname{rot} \mathfrak{a}) \tag{28}$$

$\mathfrak{a} = \mathfrak{b} = \bar{\mathfrak{s}}$ setzt. Wenn wir eine Kurvenschar betrachten, die nicht gerade aus Lichtstrahlen besteht, so läßt sich für sie durch

$$\hat{\mathfrak{t}}(\mathfrak{r}) = (\bar{\mathfrak{s}} \nabla_{\mathfrak{r}}) \hat{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}) - \nabla_{\mathfrak{r}} \mu(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}) \tag{29}$$

in Verbindung mit (27) ein Vektor $\hat{\mathfrak{t}}(\mathfrak{r})$ definieren, den wir in jedem Raumpunkte $\mathfrak{r}$ die „Krümmung der betreffenden Kurve relativ zu dem durch diesen Punkt gehenden Lichtstrahl" nennen wollen. Für den Fall des Vakuums $\mu = 1$, $\mathfrak{p} = \bar{\mathfrak{s}}$ geht $\hat{\mathfrak{t}}(\mathfrak{r})$ nach (29), (27) in

$$\hat{\mathfrak{t}}(\mathfrak{r}) = (\bar{\mathfrak{s}} \nabla_{\mathfrak{r}}) \bar{\mathfrak{s}} = (\operatorname{rot} \bar{\mathfrak{s}} \times \bar{\mathfrak{s}}) \tag{30}$$

über, also in den „Krümmungsvektor" der Kurve im gewöhnlichen Sinne. Das Verschwinden des Vektors $\hat{\mathfrak{t}}(\mathfrak{r})$ für eine Kurvenschar bedeutet, daß sie aus Lichtstrahlen besteht. Für das homogen-isotrope Medium ist die Bedingung dafür von A. Sommerfeld und I. Runge abgeleitet worden. Sie entspricht unserer Gleichung (30). Sie erweist sich als sehr geeignet zur Diskussion der Scharen von Lichtstrahlen. Es läßt sich aber eine zu (30) ganz analoge Formel auch für allgemein anisotrope Medien aufstellen, wenn man (29) geeignet umformt. Aus (23) folgt so für unsere Kurvenschar wegen (25)

$$\dot{\mu}(\mathfrak{r}) = \bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})\, \dot{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}). \tag{31}$$

Wir üben auf beide Seiten die Operation $\nabla_{\mathfrak{r}}$ aus. Nun ist nach (25)

$$\nabla_{\mathfrak{r}}\mu(\mathfrak{r}) = \nabla_{\mathfrak{r}}\mu + \nabla_{\mathfrak{r}}(\bar{\mathfrak{s}} \vee_{\bar{\mathfrak{s}}} \mu)\,^{1}). \tag{32}$$

Den Wert von $\nabla_{\mathfrak{r}}(\bar{\mathfrak{s}}\hat{\mathfrak{p}})$ erhalten wir, indem wir in (28) $\mathfrak{a} = \bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$, $\mathfrak{b} = \hat{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r})$ setzen. Wenn wir für $\mathfrak{p}$ seinen Wert aus (16), (16a), für $\bar{\mathfrak{s}}$ aus (27) einsetzen, erhalten wir dann aus Gleichung (29):

$$\hat{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) = \operatorname{rot}\hat{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}) \times \bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r}), \tag{33}$$

also eine zu (30) ganz ähnliche Formel.

Man kann also eine Schar von Lichtstrahlen $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$, für die $\hat{\mathfrak{k}} = 0$ sein muß, nach (33) und (2) auch so kennzeichnen: Das dem Felde $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$ von Einheitsvektoren „zugeordnete" Vektorfeld $\hat{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r})$ muß einen Rotor *rot* $\hat{\mathfrak{p}}$ haben, der $\bar{\mathfrak{s}}$ parallel ist, d. h. $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$ muß den Bedingungen

$$\bar{\mathfrak{s}}\bar{\mathfrak{s}} = 1, \qquad \operatorname{rot}\hat{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}) = \lambda(\mathfrak{r})\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r}) \tag{34}$$

genügen, wo $\hat{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r})$ durch (16), (16a), (25) definiert ist und $\lambda(\mathfrak{r})$ eine skalare Ortsfunktion ist, für die sich $\lambda(\mathfrak{r}) = \pm|\operatorname{rot}\hat{\mathfrak{p}}|$ ergibt. Wenn insbesondere für eine Schar von Lichtstrahlen λ identisch verschwindet, so gibt es eine Ortsfunktion $S(\mathfrak{r})$, aus der sich $\hat{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r})$ nach der Gleichung

$$\hat{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}) = \nabla_{\mathfrak{r}} S(\mathfrak{r}), \qquad \operatorname{rot}\hat{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}) = 0 \tag{35}$$

ableiten läßt. Jede derartige Schar von Lichtstrahlen $\lambda = 0$ gehört zu einer Schar von Wellenflächen $S(\mathfrak{r}) = \text{const}$; das den Lichtstrahlen zugeordnete Vektorfeld $\mathfrak{p}(\mathfrak{r})$ steht nach (35) normal auf diesen Flächen, deshalb nennt Herzberger den Vektor $\mathfrak{p}$ den „*Normalvektor*". Demgemäß werden wir auch, wenn $\bar{\mathfrak{s}}$ Richtungen der Lichtstrahlen sind, den zugeordneten Vektor mit $\mathfrak{n}$ bezeichnen, also

$$\mathfrak{n} = \mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}), \qquad \mathfrak{n}(\mathfrak{r}) = \nabla_{\mathfrak{r}} S(\mathfrak{r}) \tag{36}$$

schreiben. Jede Schar $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$ von Lichtstrahlen, für die $\lambda = 0$ ist, nennen wir eine *Normalenschar*. Bei isotropen Medien stehen diese selbst auf den Wellenflächen $S(\mathfrak{r}) = \text{const}$ senkrecht, bei anisotropen Medien die $\bar{\mathfrak{s}}$ „zugeordneten" Normalvektoren $\hat{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r})$. Man kann nun leicht zeigen, daß eine Schar $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$ von Lichtstrahlen, deren Normalvektoren $\mathfrak{n}$ auf einer einzigen Fläche $S(\mathfrak{r}) = S_0$ senkrecht stehen, Strahlen einer Normalenschar sind (Satz von Malus). Der Beweis ist gerade so einfach, wie bei isotrop homogenen Medien. Aus (34) folgt für jede Schar von Lichtstrahlen

$$\operatorname{div}\lambda\bar{\mathfrak{s}} = 0, \qquad \lambda \operatorname{div}\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r}) + (\bar{\mathfrak{s}}\nabla_{\mathfrak{r}})\lambda = 0.$$

---

[1]) Bei der Ausführung der Operation $\nabla_{\mathfrak{r}}$ ist im zweiten Summanden rechts nur der erste Faktor $\bar{\mathfrak{s}}$ als von $\mathfrak{r}$ abhängig anzusehen.

Wenn man das Bogenelement längs des Lichtstrahles mit $d\sigma$ bezeichnet, kann man diese Gleichung in der Form schreiben

$$\lambda \operatorname{div} \bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r}) + \frac{d\lambda}{d\sigma} = 0. \tag{37}$$

Dann folgt aber: Wenn an einer Stelle des Lichtstrahles $\lambda = 0$ ist, so ist $d\lambda/d\sigma = 0$ und λ verschwindet längs des ganzen Strahles. Haben wir nun eine Schar von Lichtstrahlen, deren Normalvektoren $\mathfrak{n}$ auf der Fläche $S = S_0$ senkrecht stehen, so ist im Schnittpunkt dieser Fläche mit irgendeinem Strahl wegen (35) $\operatorname{rot} \hat{\mathfrak{p}} = 0$, also nach (34) auch $\lambda = 0$. Damit ist der *Malus*sche Satz bewiesen.

Wir fragen nun, wann eine Flächenschar $S(\mathfrak{r}) = \text{const}$ eine Schar von Wellenflächen ist. Das ist nach (36) dann und nur dann der Fall, wenn das Vektorfeld $\hat{\mathfrak{n}}(\mathfrak{r})$ zugeordnetes Vektorfeld eines Feldes $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$ von Einheitsvektoren ist. Denn in diesem Falle ist $\operatorname{rot} \hat{\mathfrak{n}} = 0$, und es folgt aus (36), (23), (29), (33), (26), daß $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$ eine Normalenschar von Lichtstrahlen ist, die zum Wellenzug $S(\mathfrak{r}) = \text{const}$ gehört.

Welches ist nun explizit die Bedingung, daß $\hat{\mathfrak{n}}(\mathfrak{r})$ ein „zugeordnetes" Vektorfeld eines Feldes von Einheitsvektoren ist. Durch Auflösung von (16) nach $\bar{\mathfrak{s}}$ folgt wegen (36)

$$\bar{\mathfrak{s}} = \mathfrak{h}(\mathfrak{r}, \mathfrak{n}). \tag{38}$$

Soll $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r}) = \mathfrak{h}(\mathfrak{r}, \hat{\mathfrak{n}})$ ein Feld von Einheitsvektoren sein, so muß die Bedingung

$$\mathfrak{s}\bar{\mathfrak{s}} = 1 \qquad \text{oder} \qquad \mathfrak{h}(\mathfrak{r}, \hat{\mathfrak{n}}) \,.\, \mathfrak{h}(\mathfrak{r}, \hat{\mathfrak{n}}) = 1 \tag{39}$$

bestehen. Diese Bedingung für $\hat{\mathfrak{n}}(\mathfrak{r})$ ist notwendig und hinreichend dafür, daß $\mathfrak{n}$ ein „zugeordnetes" Vektorfeld eines Feldes von Einheitsvektoren ist. Die Bedingung $\bar{\mathfrak{s}}\bar{\mathfrak{s}} = 1$ läßt sich, wie schon gezeigt, auch in der Form (23) schreiben, die dann wegen (36), (38) auch

$$\bar{\mathfrak{s}}\mathfrak{n} = \mu \qquad \text{oder} \qquad \hat{\mathfrak{n}}\,\mathfrak{h}(\bar{\mathfrak{s}}, \hat{\mathfrak{n}}) = \mu\big(\mathfrak{r}, \mathfrak{h}(\mathfrak{r}, \hat{\mathfrak{n}})\big) \tag{40}$$

geschrieben werden kann. Setzen wir

$$H(\mathfrak{r}, \mathfrak{n}) = \mu(\mathfrak{r}, \mathfrak{h}) - \mathfrak{n}\mathfrak{h}, \tag{41}$$

wo $\mathfrak{h}$ aus (38) zu entnehmen ist, so lautet die Bedingung dafür, daß $\hat{\mathfrak{n}}(\mathfrak{s})$ „zugeordnetes" Feld eines Feldes von Einheitsvektoren sein kann:

$$H(\mathfrak{r}, \mathfrak{n}) = 0. \tag{42}$$

Wenn außerdem $\operatorname{rot} \hat{\mathfrak{n}} = 0$ ist, so folgt daraus, daß $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$ eine Schar von Lichtstrahlen darstellt, die zu einem Wellenzug $S(\mathfrak{r}) = \text{const}$ gehören. Für diesen gilt nach (42), (36)

$$H\big(\mathfrak{r}, \nabla_{\mathfrak{r}} S(\mathfrak{r})\big) = 0 \tag{42a}$$

die Eikonalgleichung oder die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung, die wir ohne Vektorsymbol

$$H\left(x, y, z, \frac{\partial S}{\partial x}, \frac{\partial S}{\partial y}, \frac{\partial S}{\partial z}\right) = 0 \tag{42b}$$

schreiben können.

Die physikalische Bedeutung des Normalvektors $\mathfrak{n}$ läßt sich aus (23), (36) leicht angeben. Bezeichnen wir mit $\bar{\mathfrak{n}}$ den Einheitsvektor in der Richtung der Wellennormalen, so schreibt sich (23) wegen (3)

$$v\,(\bar{\mathfrak{s}}\,\bar{\mathfrak{n}})\,|\mathfrak{n}| = c,$$

also wegen $\mathfrak{n} = \bar{\mathfrak{n}}\,|\mathfrak{n}|$

$$\mathfrak{n} = \frac{c}{w}\,\bar{\mathfrak{n}} \quad \text{mit} \quad w = v\,(\bar{\mathfrak{s}}\,\bar{\mathfrak{n}}). \tag{43}$$

w ist die Komponente der „Strahlgeschwindigkeit" v in die Richtung der Wellennormalen, es ist die Geschwindigkeit, mit welcher die Wellen fortschreiten, die „Wellengeschwindigkeit".

§ 2. Das Prinzip der größten Wellengeschwindigkeit[1]). Man kann den Verlauf der Lichtstrahlen und der Wellenflächen auch ohne Verwendung des *Fermat*schen Prinzips definieren. Es sei etwa $S\,(\mathfrak{r}) = S_0$ eine Wellenfläche und $\bar{\mathfrak{n}}$ der Einheitsvektor normal zur Fläche im Punkte $\mathfrak{r}$. Wenn sich die Lichterregung vom Punkte $\mathfrak{r}$ dann nach irgendeiner Richtung fortpflanzt, die durch den Einheitsvektor $\bar{\mathfrak{s}}$ gegeben sei, so ist die Wellengeschwindigkeit w durch (43) gegeben. Sie hängt außer von dem Flächenelement $\mathfrak{r}$, $\bar{\mathfrak{n}}$ der Wellenfläche auch noch von $\bar{\mathfrak{s}}$ ab. Wir fragen nun, wie muß $\bar{\mathfrak{s}}$ liegen, damit w möglichst groß wird. Es ist nach (43), (3)

$$\frac{c}{w} = \frac{\mu\,(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}})}{(\bar{\mathfrak{s}}\,\bar{\mathfrak{n}})}. \tag{44}$$

Für einen Maximalwert von w ist notwendig, daß die Ableitungen von c/w nach den Komponenten von $\bar{\mathfrak{s}}$ unter der Nebenbedingung $\bar{\mathfrak{s}}\,\bar{\mathfrak{s}} = 1$ verschwinden.

Wenn λ eine aus der Nebenbedingung zu bestimmende Konstante ist, lautet die zu erfüllende Bedingung:

$$\nabla_{\bar{\mathfrak{s}}}\left[\frac{\mu}{\bar{\mathfrak{s}}\,\bar{\mu}} + \lambda\,\bar{\mathfrak{s}}\,\bar{\mathfrak{s}}\right] = 0.$$

---

[1]) Ph. Frank, Ann. d. Phys. **84**, 891, 1927.

Durch Ausführung der Operation $\nabla_{\bar{\mathfrak{s}}}$ und nachträgliche Bestimmung von λ aus $\bar{\mathfrak{s}}\bar{\mathfrak{s}} = 1$ folgt bei Beachtung von (23), (36)

$$\frac{c}{w}\bar{\mathfrak{n}} = \mu(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}) \cdot \bar{\mathfrak{s}} + \nabla^* \mu, \tag{45}$$

wobei $\nabla^* \mu$ der Ausdruck aus (16a) ist. Man erhält also nach (16)

$$\frac{c}{w}\bar{\mathfrak{n}} = \mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}) = \mathfrak{n}, \tag{46}$$

also ist nach § 1 der unsere Maximalbedingung erfüllende Einheitsvektor $\bar{\mathfrak{s}}$ die Richtung des Lichtstrahls, längs der sich das Element $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{n}$ der Wellenfläche bewegt. Dann ist aber durch dieses „Prinzip der größten Wellengeschwindigkeit" die Schar von Wellenflächen $S(\mathfrak{r}) = \text{const}$ und die dazugehörige Schar $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$ von Lichtstrahlen definiert. Denn durch Auflösung von (45) nach $\bar{\mathfrak{s}}$ erhält man, wie in (38) nach (46),

$$\bar{\mathfrak{s}} = \mathfrak{h}\left(\mathfrak{r}, \frac{c}{w}\bar{\mathfrak{n}}\right), \tag{47}$$

und wegen $\bar{\mathfrak{s}}\bar{\mathfrak{s}} = 1$ analog zu (41), (42)

$$H\left(\mathfrak{r}, \frac{c}{w}\bar{\mathfrak{n}}\right) = 0, \tag{48}$$

wobei H durch (41) definiert ist. Fordern wir, daß $\frac{c}{w}\bar{\mathfrak{n}}$ als $\nabla_{\mathfrak{r}} S(\mathfrak{r})$ darstellbar ist, muß $S(\mathfrak{r})$ der Eikonalgleichung (42) genügen, die wir aus dem Fermatschen Prinzip abgeleitet haben, und die Schar $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$ der Lichtstrahlen ergibt sich nach (47) als

$$\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r}) = \mathfrak{h}(\mathfrak{r}, \nabla_{\mathfrak{r}} S(\mathfrak{r})). \tag{49}$$

Wenn wir vom Prinzip der größten Wellengeschwindigkeit ausgehen, erhalten wir Lichtstrahlen und Wellenflächen gleich mit einem Male. Der Unterschied gegenüber dem Fermatschen Prinzip ist vor allem der, daß keine Forderung gestellt wird, die sich auf den Gesamtverlauf der Lichtstrahlen bezieht, keine Forderung für ein Integral, sondern für den Zustand der Lichterregung in einem Zeitpunkt. Sie entspricht der Carathéodorischen Auffassung der Variationsrechnung.

Die Gleichung (48) erhält eine besonders einfache Bedeutung, wenn wir sie nach w auflösen, wir erhalten dann

$$w = w(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{n}}). \tag{50}$$

Für jedes Element der Wellenfläche $\mathfrak{r}$, $\bar{\mathfrak{n}}$ läßt sich die *Wellengeschwindigkeit* w berechnen. Gleichung (50) spielt für die Wellengeschwindigkeit dieselbe

Rolle wie (1) für die Strahlgeschwindigkeit. Durch (1) ist unser Körper in seinem optischen Verhalten definiert. Die Herleitung von (50) aus (1) ist der eigentliche Kern der Strahlenoptik. Diese Herleitung geschieht in jedem speziellen Falle, wenn (1) gegeben ist durch Berechnung von $\mathfrak{p}$ bzw. $\mathfrak{n}$, aus (16), (16a), dann Auflösung von (16) nach $\bar{\mathfrak{s}}$, was zu (38) führt, Einsetzen in (41) und Auflösung von (48) nach w.

Es gibt aber offenbar einen Fall, in dem dieses Verfahren versagt, nämlich dann, wenn (16) nach $\bar{\mathfrak{s}}$ nicht eindeutig auflösbar ist. Dieser Fall tritt z. B. ein, wenn $\mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}})$ in den Komponenten von $\bar{\mathfrak{s}}$ homogen von nullter Ordnung ist. Dann lassen sich aus (16) nur die Verhältnisse der Komponenten von $\bar{\mathfrak{s}}$ berechnen, $\bar{\mathfrak{s}}$ also nur bis auf einen skalaren Faktor. Dann ergibt $\bar{\mathfrak{s}}\bar{\mathfrak{s}} = 1$ nur eine Gleichung zur Bestimmung dieses Faktors, aber keine Bestimmungsgleichung für $\mathfrak{n}$. Die Eikonalgleichung und die Wellengleichung (50) lassen sich also auf diesem Wege nicht herleiten.

Um zunächst zu untersuchen, wie der Körper beschaffen sein muß, d. h. wie v oder μ von $\bar{\mathfrak{s}}$ abhängen müssen, damit dieser Fall eintritt, setzen wir nach (16), (16a) $\mathfrak{p}$ in die Gestalt

$$\mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}) = \nabla_{\bar{\mathfrak{s}}} \mu + \bar{\mathfrak{s}} [\mu - (\bar{\mathfrak{s}} \nabla_{\bar{\mathfrak{s}}} \mu]. \tag{51}$$

Wenn μ in den Komponenten von $\bar{\mathfrak{s}}$ homogen von erster Ordnung ist, verschwindet der Ausdruck in der eckigen Klammer und $\nabla_{\bar{\mathfrak{s}}} \mu$ ist homogen von nullter Ordnung, also auch $\mathfrak{p}$ selbst. Wenn also $\mu(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}})$ homogen erster Ordnung in ξ, η, ζ ist, läßt sich aus (16) $\bar{\mathfrak{s}}$ nur bis auf einen skalaren Faktor berechnen, also nach (38)

$$\bar{\mathfrak{s}} = f \mathfrak{h}(\mathfrak{r}, \mathfrak{n}). \tag{52}$$

f läßt sich aus $\bar{\mathfrak{s}}\bar{\mathfrak{s}} = 1$ berechnen; aber dann ergibt $\bar{\mathfrak{s}}\bar{\mathfrak{s}} = 1$ nichts mehr zur Aufstellung der Eikonal- und Wellengleichung. Andererseits aber läßt sich dann aus $\mathfrak{n} = \mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}})$ selbst, da die rechte Seite nur von den Verhältnissen der $\bar{\mathfrak{s}}$ abhängt, $\bar{\mathfrak{s}}$ eliminieren und dadurch eine Relation zwischen $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{n}$ finden, die nun dasselbe leistet wie die Eikonalgleichung (48), die durch Auflösung der Beziehung zwischen $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{n}$ nach w in der Gestalt (50) gefunden werden kann.

§ 3. Spezielle Medien. A. Trennungsflächen zweier Medien. Brechungsgesetz. Wenn wir zwei Körper haben, den einen mit dem Brechungsquotienten $\mu_1(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}})$, den zweiten mit $\mu_2(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}})$, die längs einer Trennungsfläche zusammenstoßen, so wird zu untersuchen sein, wie sich ein Wellenzug verhält, der von dem Medium 1 in das Medium 2 übergeht. Wir wenden, wie dies Sommerfeld und Runge bei der Ableitung des Brechungsgesetzes für isotrope Medien getan haben, einen Gedanken von H. Hertz an, indem wir die

Änderungen von μ zuerst als stetig, aber in der Trennungsfläche rasch veränderlich ansehen und erst später zur Grenze einer wirklich unstetigen Änderung von μ übergehen. Dann gilt überall für den Normalvektor $\hat{\mathfrak{n}}(\mathfrak{r})$ nach (35), (36) $\operatorname{rot}\hat{\mathfrak{n}}(\mathfrak{r}) = 0$. Wir betrachten nun irgendeine geschlossene Kurve mit dem Vektor $d\mathfrak{a}$ als Bogenelement, die teilweise im ersten, teilweise im zweiten Körper verläuft. Dann ist das Integral über $\hat{\mathfrak{n}}\,d\mathfrak{a}$ längs dieses geschlossenen Weges gleich Null. Ganz so wie Sommerfeld und Runge schließen wir durch geeignete Wahl des Weges und Übergang zur Grenze für unstetige Änderung von μ, daß für jeden in der Trennungsfläche liegenden Einheitsvektor $\bar{\mathfrak{t}}$ die Beziehung

$$\mathfrak{n}_1\bar{\mathfrak{t}} = \mathfrak{n}_2\bar{\mathfrak{t}} \quad \text{oder} \quad (\mathfrak{n}_1 - \mathfrak{n}_2, \bar{\mathfrak{t}}) = 0 \tag{53}$$

gilt. Dabei ist nach (16), (36)

$$\mathfrak{n}_1 = \mathfrak{p}_1(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}_1) = \mu_1\bar{\mathfrak{s}}_1 + \nabla^*\mu_1, \quad \mathfrak{n}_2 = \mathfrak{p}_2(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}_2) = \mu_2\bar{\mathfrak{s}}_2 + \nabla^*\mu_2. \tag{54}$$

Hierin sind $\bar{\mathfrak{s}}_1$ und $\bar{\mathfrak{s}}_2$ die Richtungsvektoren der Lichtstrahlen in den beiden Medien an der Trennungsfläche, $\mathfrak{p}_1$, $\mathfrak{p}_2$ die „zugeordneten" Vektoren zu $\bar{\mathfrak{s}}_1$ und $\bar{\mathfrak{s}}_2$ nach den in den beiden Medien verschiedenen Zuordnungsgesetzen. Man kann (52) einfach daraus herleiten, daß $(\mathfrak{n}_1 - \mathfrak{n}_2, \bar{\mathfrak{t}})$ der Ausdruck von $\operatorname{rot}\mathfrak{n}$ für eine unstetige Änderung des Vektorfeldes $\mathfrak{n}$ ist.

B. Einachsige Kristalle. Ein homogener Kristall ist dadurch gekennzeichnet, daß $\mu(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}})$ nur von $\bar{\mathfrak{s}}$ abhängt. Ist der Kristall insbesondere ein „einachsiger", so bezeichnen wir mit $\bar{\mathfrak{a}}$ den Einheitsvektor in der Richtung der optischen Achse, mit $\bar{\mathfrak{q}}$ den Einheitsvektor senkrecht dazu. Die optischen Eigenschaften sind dann gegeben durch die Formel

$$\mu(\bar{\mathfrak{s}}) = \sqrt{\mu_a^2\,(\bar{\mathfrak{a}}\,\bar{\mathfrak{s}})^2 + \mu_q^2\,(\bar{\mathfrak{q}}\,\bar{\mathfrak{s}})^2}\,, \tag{55}$$

die an Stelle von (1), (3) tritt und in der μ_a und μ_q Materialkonstanten sind. In diesem Falle tritt dann gerade die in § 1 behandelte Ausnahme ein, daß μ in den Komponenten von $\bar{\mathfrak{s}}$ homogen vom ersten Grade ist. Für den Normalvektor ergibt sich dann nach (51) einfach

$$\mathfrak{n} = \nabla_{\bar{\mathfrak{s}}}\,\mu(\bar{\mathfrak{s}}), \tag{56}$$

also nach (55)

$$\mathfrak{n} = \frac{\mu_a^2\,(\bar{\mathfrak{a}}\,\bar{\mathfrak{s}})\,\bar{\mathfrak{a}} + \mu_q^2\,(\bar{\mathfrak{q}}\,\bar{\mathfrak{s}})\,\bar{\mathfrak{q}}}{\mu}. \tag{57}$$

Hieraus läßt sich $\bar{\mathfrak{s}}$ dadurch eliminieren, daß man $\mathfrak{n}\bar{\mathfrak{a}}$ und $\mathfrak{n}\bar{\mathfrak{q}}$ bildet und aus den so erhaltenen Gleichungen die Verhältnisse dieser beiden eliminiert. Man erhält so eine Beziehung zwischen $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{n}$, nämlich

$$\frac{(\mathfrak{n}\,\bar{\mathfrak{a}})^2}{\mu_a^2} + \frac{(\mathfrak{n}\,\bar{\mathfrak{q}})^2}{\mu_q^2} - 1 = 0. \tag{58}$$

Das ist die Gleichung $H(\mathfrak{r}, \mathfrak{n}) = 0$ von (46). Setzt man für $\mathfrak{n}$ seinen Wert aus (46), so erhält man das Analogon zu (48) und kann dann w berechnen und somit die Wellengleichung (50) bilden. Man erhält so

$$\frac{w^2}{c^2} = \frac{(\bar{\mathfrak{n}}\,\bar{\mathfrak{a}})^2}{\mu_a^2} + \frac{(\bar{\mathfrak{n}}\,\bar{\mathfrak{q}})^2}{\mu_q^2}. \tag{59}$$

§ 4. Lichtfortpflanzung in bewegten Medien[1]). Wir betrachten nun einen isotropen Körper. Ruht er im optischen Fundamentalsystem, das man sich durch einen raumerfüllenden deformierbaren Körper, den „Äther", anschaulich zu machen pflegt, so sei die Strahlgeschwindigkeit $v_0(\mathfrak{r})$, der Brechungsexponent $\mu_0(\mathfrak{r})$. Wenn der Körper sich bewegt, so soll auch der Äther in Bewegung geraten; über den Zusammenhang seiner Geschwindigkeit mit der des Körpers wollen wir keine bestimmten Annahmen machen. Jedenfalls wird in jedem Punkte $\mathfrak{r}$ des Körpers eine bestimmte „Äthergeschwindigkeit" $\mathfrak{W}(\mathfrak{r})$ herrschen. Wenn man die Richtung der Geschwindigkeit des Lichtstrahls in bezug auf den Äther durch den Einheitsvektor $\bar{\mathfrak{q}}$, in bezug auf den bewegten Körper durch $\bar{\mathfrak{s}}$ darstellt, die Strahlgeschwindigkeit in bezug auf den Körper ihrem Betrage nach wie früher mit v bezeichnet, so ist

$$v\,\bar{\mathfrak{s}} = v_0\,\bar{\mathfrak{q}} + \mathfrak{W}(\mathfrak{r}). \tag{60}$$

Man bezeichnet oft $\bar{\mathfrak{q}}$ als die „absolute", $\bar{\mathfrak{s}}$ als die „relative" Strahlrichtung, $\mathfrak{W}(\mathfrak{r})$ als den „Ätherwind".

Wenn wir die Lichtfortpflanzung in bezug auf den bewegten Körper wieder aus dem Fermatschen Prinzip ableiten, also fordern, daß die Lichterregung in möglichst kurzer Zeit von einem Punkte des Körpers zum anderen sich fortpflanzen soll, so kann man den Strahlengang in bewegten isotropen Körpern auf den in ruhenden anisotropen zurückführen, wie er in § 1 behandelt ist. Aus (60) folgt $v_0\bar{\mathfrak{q}} = v\bar{\mathfrak{s}} + \mathfrak{W}(\mathfrak{r})$. Multiplizieren wir jede Seite dieser Gleichung skalar mit sich selbst, so erhalten wir

$$v_0^2 = v^2 - 2\,v\,\bar{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{W} + W^2 \tag{61}$$

mit $$|\mathfrak{W}| = W.$$

Lösen wir (61) nach v auf und nehmen an, daß $W < v_0$, so erhalten wir *eine* reelle, positive Lösung

$$v(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}) = \bar{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{W} + \sqrt{(\bar{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{W}) + v_0^2 - W^2}. \tag{62}$$

[1]) Die Theorie, die in der Arbeit Ann. d. Phys. **52**, 649, 1917 nur für Größen erster Ordnung in dem Verhältnis der Körpergeschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit gegeben wurde, wird in der vorliegenden Arbeit bis zu einem gewissen Punkt vollkommen streng durchgeführt.

Dadurch ist aber ein bestimmtes ruhendes anisotropes Medium in seinen optischen Eigenschaften gekennzeichnet. Aus (3), (62) folgt dann

$$\mu(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}) = \frac{c}{\bar{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{W}(\mathfrak{r}) + \sqrt{(\bar{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{W}(\mathfrak{r}))^2 + v_0^2(\mathfrak{r}) - W^2}}. \tag{63}$$

Man kann jetzt nach den in § 1 angegebenen Formeln (16), (16a), (36) und (63) den zum Richtungsvektor $\bar{\mathfrak{s}}$, dem relativen Strahlvektor, „zugeordneten" Normalvektor $\mathfrak{n}$ berechnen, es folgt nämlich

$$\mathfrak{n} = \frac{c}{v\sqrt{(\bar{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{W})^2 + v_0^2 - W^2}}(v\,\bar{\mathfrak{s}} - \mathfrak{W}) \tag{64}$$

oder mit Benutzung von (62) und (60)

$$\mathfrak{n} = \frac{c}{v\,(\bar{\mathfrak{s}}\,\bar{\mathfrak{q}})}\,\bar{\mathfrak{q}}, \tag{65}$$

dann ist aber nach (43) der absolute Strahlvektor $\bar{\mathfrak{q}}$, der Strahlvektor in bezug auf den Äther auch gleichzeitig der Einheitsvektor $\bar{\mathfrak{n}}$ normal zur Wellenfläche und daher nach (41) die Wellengeschwindigkeit w:

$$w = v \cdot \bar{\mathfrak{s}}\,\bar{\mathfrak{q}}. \tag{66}$$

Die Wellengeschwindigkeit ist also die Projektion der relativ zum Körper genommenen Strahlgeschwindigkeit $v\bar{\mathfrak{s}}$ auf die „absolute" Strahlgeschwindigkeit. Die Auflösung von (64) nach $\bar{\mathfrak{s}}$ und die Aufstellung der Eikonal- und Wellengleichung wollen wir nur für den Fall durchführen, daß W so klein gegen v_0 ist, daß nur die in W/v_0 linearen Glieder beibehalten werden müssen. Unter dieser Voraussetzung wird aus (64) einfach

$$\mathfrak{n} = \mu_0(\mathfrak{r})\,\bar{\mathfrak{s}} - \mu_0^2(\mathfrak{r})\,\frac{\mathfrak{W}(\mathfrak{r})}{c}; \tag{67}$$

hieraus erhalten wir analog zu (38), (47)

$$\bar{\mathfrak{s}} = \frac{\mathfrak{n}}{\mu_0} + \mu_0\,\frac{\mathfrak{W}}{c}. \tag{68}$$

Dann läßt sich aus $\bar{\mathfrak{s}}\,\bar{\mathfrak{s}} = 1$ die den Namen Eikonalgleichung führende Beziehung (39), (44) zwischen $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{n}$ herleiten. Es ist nämlich

$$\frac{\mathfrak{n}\,\mathfrak{n}}{\mu_0^2} + \frac{2\,\mathfrak{n}\,\mathfrak{W}}{c} - 1 = 0, \tag{69}$$

oder nach (46)

$$\frac{\bar{\mathfrak{n}}\,\bar{\mathfrak{n}}}{\mu_0^2\,w^2} - \frac{2\,\bar{\mathfrak{n}}\,\mathfrak{W}}{c\,w} - 1 = 0, \tag{70}$$

aus der sich durch Auflösung die Wellengeschwindigkeit w als Funktion von $\mathfrak{r}$ und $\bar{\mathfrak{n}}$ ergibt. Durch Einsetzen von $\mathfrak{n} = \nabla_{\mathfrak{r}} S$ in (69) entsteht die „Eikonalgleichung".

Für eine „Normalenkongruenz" $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$ von Lichtstrahlen in bewegten Medien gilt nach (35), (36), (62)

$$\operatorname{rot} \hat{\mathfrak{n}}(\mathfrak{r}) = 0, \qquad \hat{\mathfrak{n}}(\mathfrak{r}) = \frac{c\,[\hat{v}(\mathfrak{r})\,\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r}) - \mathfrak{W}(\mathfrak{r})]}{\hat{v}(\mathfrak{r})\,[\hat{v}(\mathfrak{r}) - \bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})\,\mathfrak{W}(\mathfrak{r})]}, \tag{71}$$

wobei $\hat{v}(\mathfrak{r}) = v[\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})]$ aus (64) zu berechnen und $\bar{\mathfrak{s}}\bar{\mathfrak{s}} = 1$ ist. In der Näherung (67) folgt dann

$$\operatorname{rot}[\mu_0(\mathfrak{r})\,\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})] = \frac{1}{c}\operatorname{rot}[\mu_0(\mathfrak{r})^2\,\mathfrak{W}(\mathfrak{r})]. \tag{72}$$

Aus dieser Beziehung läßt sich sehr einfach die Krümmung der Lichtstrahlen in bewegten Körpern in bezug auf die Lichtstrahlen in ruhenden Körpern berechnen, eine Größe, die am geeignetsten ist, um die Wirkung der Bewegung auf den Strahlengang darzustellen. Wir benutzen Gleichung (33), die uns die Krümmung einer beliebigen Kurvenschar $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$ in bezug auf die Lichtstrahlen irgendeines Mediums darstellt. Ist dieses Medium unser isotropes ruhendes vom Brechungsexponenten $\mu_0(\mathfrak{r})$, so ist $\hat{\mathfrak{p}}(\mathfrak{r}) = \hat{\mu}(\mathfrak{r}) = \mu_0(\mathfrak{r})\,\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$ und nach (31)

$$\hat{\mathfrak{t}}(\mathfrak{r}) = \operatorname{rot}[\mu_0(\mathfrak{r})\,\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})] \times \bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r}); \tag{73}$$

dann folgt aber nach (72)

$$\hat{\mathfrak{t}}(\mathfrak{r}) = \frac{1}{c}\operatorname{rot}[\mu_0^2(\mathfrak{r})\,\mathfrak{W}(\mathfrak{r})] \times \bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r}) \tag{74}$$

für die Krümmung unserer Lichtstrahlenkongruenz $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$ im bewegten Körper in bezug auf Lichtstrahlen im ruhenden isotropen Körper vom Brechungsquotienten $\mu_0(\mathfrak{r})$. Aus (75) kann man sofort die wichtigsten Sätze über den Strahlengang ablesen, die in der Lehre von den Effekten erster Ordnung verwendet werden. Ist der Körper homogen, also $\mu_0 = \text{const}$, so entsteht bei wirbelfreiem Ätherwind ($\operatorname{rot}\mathfrak{W} = 0$) keine Änderung der geradlinigen Lichtfortpflanzung.

Ist der Ätherwind mit der konstanten Geschwindigkeit $\mathfrak{g}$ eines sich geradlinig bewegten Körpers durch die Gleichung $\mathfrak{W} = -\mathfrak{g}/\mu_0^2(\mathfrak{r})$ verbunden, so verschwindet $\hat{\mathfrak{t}}(\mathfrak{r})$ ebenfalls, d. h. nur unter der Annahme des Fresnelschen Mitführungskoeffizienten findet keine durch die Bewegung hervorgerufene Änderung der Lichtstrahlen relativ zum Körper statt, wenn Größen erster Ordnung in $\mathfrak{W}/v_0$ und $\mathfrak{W}/c$ in Betracht gezogen werden.

Auf eine ähnliche Aufgabe über den Strahlengang in anisotropen Körpern läßt sich auch die Theorie des Strahlenganges im „Elektronenmikroskop" zurückführen, wie in einer demnächst erscheinenden Arbeit von W. Glaser ausgeführt werden wird.

Die Entwicklungsgeschichte des elektrischen Funkens und seiner Vorentladungen[1]).

Von **A. v. Hippel** in Göttingen.

Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1932.)

Gemeinsame Bildungsgesetze umfassen die ganze Gruppe der Entladungserscheinungen von der Spitzenentladung bis zum elektrischen Durchschlag in festen Isolatoren (§ 1 und 2). Sonderbedingungen formen innerhalb dieses Rahmens den einzelnen Entladungstyp. Sie führen die Entwicklung von der Spitzenentladung (§ 3) über die Büschelentladung (§ 4) zur Funkenbildung (§ 5). Sie lassen die Wirkungsweise der Geigerschen Spitzenzähler und Zählrohre weitgehend verstehen (§ 3) und die Bedeutung der Lichtenbergschen Figuren erkennen (§ 4 und 5). Es zeigt sich, in welcher Weise der elektrische Durchschlag in Gasen von seinen Vorentladungen abhängt (§ 6) und wie sich diese Vorgeschichte in den Funkentypen charakteristisch äußert (§ 7). Es wird der Übergang hergestellt zum elektrischen Durchschlag in flüssigen und festen Isolatoren und damit der Anschluß an die vom Verfasser früher ermittelten Gesetzmäßigkeiten gewonnen (§ 8). Die Arbeit ist nur ein erster Versuch, in der geschilderten Weise ein größeres Gebiet zu überblicken; sie wird durch Einzeluntersuchungen weiter ergänzt werden.

§ 1. Spitzenentladung und Corona, Lichtenbergsche Figuren und Büschelentladungen, der elektrische Durchschlag in Gasen, Flüssigkeiten und festen Isolatoren — jeder dieser Namen bezeichnet ein *Einzel*gebiet physikalischer Forschung mit eigenen Gesetzmäßigkeiten. Wohl haben die umfassenden Untersuchungen von M. Toepler[2]) eine Querverbindung zwischen den Entladungsformen hergestellt und mit den makroskopischen Parametern: Strom, Spannung und Schlagweite den Übergang zu Nachbargebieten in Diagrammen verfolgt, aber es fehlt noch die Erkenntnis, welche Elementarprozesse die Entwicklung bedingen und aus dem äußeren Nebeneinander von Entladungszuständen eine innere Verwandtschaft machen. Würde das hiermit geforderte Eindringen in den „gaskinetischen Inhalt" der Erfahrungsgesetze eine gleichmäßige Berücksichtigung aller mitwirkenden Atomprozesse verlangen, so läge die Aufgabe hoffnungslos kompliziert. Eine nähere Diskussion zeigt jedoch, daß sich einfache Entwicklungsgrundsätze als vorzugsweise wichtig herausheben lassen, denen gegenüber alle anderen Faktoren als zweiten Ranges zurücktreten. Diesen

[1]) Erweiterung eines Vortrages, gehalten am 3. Juni 1932 in einer Sitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft und Gesellschaft für technische Physik in Berlin.

[2]) M. Toepler, Ann. d. Phys. **2**, 560, 1900; **7**, 477, 1902; **10**, 730, 1903.

allgemeinen Überblick will die folgende Arbeit zu geben versuchen, wie die innere Entwicklung der Entladungen abläuft und sich ausprägt in Formgebung und Verhalten.

Die im Eingangssatz genannten Entladungsformen in Gasen haben folgende gemeinsame Existenzgrundlage: In den für den Aufbau der Entladung wichtigen Feldgebieten ist der Energiezuwachs eines Elektrons pro freie Weglänge groß gegenüber der mittleren kinetischen Energie der Moleküle bei Zimmertemperatur; ferner ist der Gasdruck normalerweise erheblich. Unter diesen Umständen besitzen die Entladungen extrem kurze Aufbauzeiten von 10^{-6} bis 10^{-9} sec, wie Pedersen zuerst an den Lichtenbergschen Figuren[1]), Rogowski und Mitarbeiter an dem elektrischen Durchschlag[2]) feststellen konnten. Diese Aufbauzeiten lassen sich verstehen durch die feldverzerrende Wirkung der positiven Raumladungen, die hinter den schnell abwandernden Elektronen stehenbleiben und die Stoßionisationsbedingungen für die nächsten Elektronenlawinen verbessern[3]). In erster Näherung kann man demnach für den Entladungsaufbau die Ionenbewegungsvorgänge vernachlässigen und die *einfachen Grundannahmen* aufstellen: Für die Stoßionisation maßgebend ist *Elektronenstoß*; die erzeugten Ionen bleiben innerhalb der Aufbauzeit praktisch stehen und wirken als *positive Raumladung*. Negative Ionen kommen im Stoßionisationsgebiet nicht wesentlich in Betracht, da die elektrischen Felder eine länger dauernde Anlagerung von Elektronen an Gasmoleküle verhindern.

Die im Eingangssatz genannten Entladungsformen sind experimentell in *stationären* Zuständen nur zu beobachten bei geeigneter Wahl der *Elektrodenanordnung*. Der geometrische Abfall des Feldes um die Ausgangselektrode muß die Entladung, die im homogenen Felde mit negativer Charakteristik einem endgültigen Durchbruch zustreben würde, zum Stehen bringen. Nur so läßt sich auch positive und negative Entladungsform getrennt behandeln und dann ihre wechselseitige Rückwirkung studieren. Entsprechend geht die folgende Diskussion aus von dem in diesem Sinne einfachsten Fall einer Anordnung Spitze—Spitze oder Spitze—Platte, um erst später die unübersichtlichere Situation für homogene Ausgangsfelder darzustellen.

§ 2. Das Grundprinzip der stehenbleibenden positiven Raumladung, angewandt auf das Verhalten eines Elektrons im Spitzenfelde, führt sofort

---

[1]) P. O. Pedersen, On the Lichtenberg Figures II. Kopenhagen 1922.
[2]) S. Zusammenfassung W. Rogowski, Sommerfeld-Festschrift 1928.
[3]) A. v. Hippel u. J. Franck, ZS. f. Phys. **57**, 696, 1929; M. Steenbeck, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern **9**, 42, 1930.

zu einer *grundsätzlichen Unterscheidung zwischen positiven und negativen Entladungsformen*:

Im positiven Spitzenfelde wird das Elektron in ein geometrisch ansteigendes Feld hineinbeschleunigt, die entstehende Elektronenlawine wird elektrisch *gut geführt*, der hinterlassene Raumladungsfaden erstreckt sich entsprechend in *streng radialer Richtung*, sein *Raumladungsmaximum liegt an der Anode*. Die Elektrode erscheint durch die sie allseitig umgebende positive Raumladung *vergrößert*, anschließende Stoßionisationsprozesse suchen ihre Ausdehnung weiter zu steigern. Der für das Fortschreiten der Stoßionisation maßgebende Spannungsabfall liegt an der *äußeren* Berandung der Raumladungszone. *Das Ende der Expansion wird erreicht, wenn dieser „Kathodenfall im Außenrandgebiet" so weit abgesunken ist,* daß ein Elektron durch seine Stoßprozesse gerade noch genügend anregt und ionisiert, um die Raumladungsverluste zu decken und ein *Primärelektron im Gasraum* am Rande der Entladungszone nachzuliefern[1]).

Im negativen Spitzenfeld fliegt umgekehrt ein Elektron in geometrisch absinkende Felder hinaus, die entstehende Elektronenlawine wird *elektrisch schlecht geführt, und diese Führung verschlechtert* sich in radialer Richtung noch weiter durch die hinterlassene positive Raumladung. Seitlich dieser Richtung ist die Feldschwächung durch die Raumladungswolke geringer, entsprechend treten *tangentiale Feldkomponenten* auf, ein ganzer *Raumsektor* wird von der Ionisationswirkung überstrichen. Die Raumladungsdichte geht, weil die Höhe der Elektronenlawine mit der wirksamen Gesamtstoßzahl zu-, die Ausbeute für das einzelne Elektron mit der Feldstärke abnimmt, sehr schnell *über ein Maximum*, um wieder auf Null abzusinken. Die allseitige Raumladungshülle richtet in Spitzennähe das Feld steiler auf, flacht es außen ab. Die folgenden Ionisationsakte spielen sich in engerer Nachbarschaft der Spitze ab und suchen das Feld weiter zusammenzuziehen. Die Entladungserscheinung um eine negative Spitze verlegt also ihren *Kathodenfall ins Innere an die Spitze* selbst. Dieser erreicht den *Endzustand der Kontraktion*, wenn ein aus der Kathode stammendes Elektron *gerade noch genügend gaskinetische Zusammenstöße im Fallraum* hat, um mit der erzeugten Ionenlawine wieder ein *Primärelektron aus der Kathode nachzubilden*.

---

[1]) Hier tritt die bekannte Schwierigkeit auf, daß die positiven Ionen normalerweise nicht genug kinetische Energie aus dem Felde übernehmen können, um zur Stoßionisation zu kommen. Man muß daher das Zusammenwirken mehrerer Elementarprozesse (Zusammenstoß angeregter Partikel bzw. dissoziierter usw.) oder Wandeffekte annehmen.

Die allgemeinen Kriterien für positive und negative Entladungsformen sind damit gegeben; in welcher Weise sie sich auswirken, hängt von *weiteren Bedingungen* ab, die den jeweiligen Entladungstyp festlegen. Diese Bedingungen ergeben sich in den folgenden Paragraphen ohne weiteres durch den Versuch, die einzelnen Entladungserscheinungen auseinander entstehen zu lassen.

§ 3. Die *Spitzenentladung*, d. h. Stromdurchgang zwischen den Elektroden, setzt bei einer bestimmten *Anfangsspannung* V_0 ein und verschwindet bei einer *Minimumspannung* V_m; unterhalb V_m sind noch Entladungs*stöße* möglich.

Im Gebiet des kontinuierlichen Stromdurchganges umhüllt sich die Spitze mit einer *Lichterscheinung*, deren allgemeiner Charakter aus den Polaritätskriterien folgt: An der negativen Spitze liegt wie in einer gewöhnlichen Glimmentladung[1]) der Kathodenfall; Kathodenhaut, Dunkelraum und negatives Glimmlicht sind unterscheidbar. An der positiven Spitze ist das Raumladungsgebiet in Luft als blaue Anodenschicht erkennbar, umgeben von einer rötlichen Randzone. Der hohe Anodenfall, bedingt durch die Nachlieferung der Elektronen aus dem Gasraum, weist auf den Unterschied zum Anodengebiet einer gewöhnlichen Glimmentladung hin. Es läßt sich durch Verkleinerung des Gasdruckes[2]) in dieses verwandeln: Der Potentialfall an der Anodenspitze sinkt um eine Größenordnung, gleichzeitig erscheint an der vorher dunklen Kathodenplatte Kathodenfall und negatives Glimmlicht, an die sich Faradayscher Dunkelraum, positive Säule und Anodenschicht anschließt.

In den Einzelheiten treten bei der Spitzenentladung noch eine Reihe komplizierterer Züge auf, die besonders wichtig werden für den Übergang aus dem Gebiet der Dauerentladung in das der Ladungsstöße, also für das Arbeiten der Geigerschen *Spitzenzähler und Zählrohre*. Entsprechend seien diese Zähler kurz in die folgende Diskussion einbezogen.

Für eine gewöhnliche Glimmentladung ist charakteristisch, daß ihre Zündspannung über ihrer Brennspannung liegt, und ihre kleinste Brennspannung druckunabhängig durch den normalen Kathodenfall gegeben ist. Die negative Spitzenentladung, bei der entsprechend die Anfangsspannung stets über der Minimumspannung liegen sollte und diese mit dem normalen Kathodenfall übereinstimmen, zeigt nach Gorton und Warburg[3]) ein

---

[1]) J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 104, 1904; E. Warburg, ebenda S. 209.

[2]) J. Stark, l. c.; E. Warburg, Handb. d. Phys. XIV, S. 157.

[3]) F. R. Gorton u. E. Warburg, Ann. d. Phys. **18**, 128, 1905.

ganz anderes Verhalten: Nach ihrer Reaktion auf Bestrahlung lassen sich die Spitzenelektroden in „empfindliche" und „unempfindliche" einteilen. Als unempfindlich erweisen sich im allgemeinen frisch angefeilte Spitzen; bei ihnen fällt Anfangsspannung und Minimumspannung zusammen, die Minimumspannung liegt besonders tief und wird durch Bestrahlung nicht beeinflußt. Bei den empfindlichen Spitzen — durch die Spitzenentladung selbst oder geeignete Glühbehandlung wird die Empfindlichkeit herbeigeführt — ist die Anfangsspannung größer als die Minimumspannung, während der Bestrahlung mit Ultraviolett fallen Anfangs- und Minimumspannung zusammen und sinken etwa auf den niedrigen Wert für die unempfindliche Spitze. Pringsheim[1]) stellt weiter fest, daß an der unempfindlichen Spitze der Strom mit sinkendem Potential stetig verschwindet, an der empfindlichen hingegen bei einem endlichen Wert scharf aussetzt; bei tieferen Potentialen treten nur noch stoßweise Entladungen auf. Die Beobachtungen gelten für Drucke von etwa einer Atmosphäre.

Dies merkwürdige Verhalten der negativen Spitze wird durch folgende Überlegung verständlich: Beträgt der normale Kathodenfall etwa zehn freie Elektronenweglängen und 300 Volt Fallspannung, so würde sich bei Atmosphärendruck der Dunkelraum vor einer Plattenelektrode auf etwa $5 \cdot 10^{-4}$ cm zusammenziehen, die mittlere Feldstärke an der Kathodenoberfläche also auf $6 \cdot 10^5$ Volt/cm steigen müssen. *Diese Feldstärke genügt, um an submikroskopischen Spitzen Elektronenemission zu erzwingen, entsprechend hat man je nach der Kathodenform und -oberfläche mit zwei verschiedenen Nachlieferungsmöglichkeiten für die Elektronen aus der negativen Spitze bei hohen Drucken zu rechnen*: Die unempfindliche Spitze arbeitet mit „kalter Elektronenemission durch hohe Feldstärke"; zusätzlicher Photoeffekt fällt demgegenüber nicht ins Gewicht, der Spitzenstrom sinkt mit fallender Spannung kontinuierlich ab, wie für diesen Effekt bekannt ist[2]). Längerer Gebrauch oder geeignete Behandlung glättet die Spitze, stumpft sie ab, setzt eventuell durch chemischen Angriff die Austrittsarbeit herauf. Die kalte Elektronenemission fällt weg. Wie in der gewöhnlichen Glimmentladung wird die Nachlieferung von Elektronen durch Ionenstoß auf die Kathode übernommen, die Anfangsspannung tritt über die Minimumspannung; die Minimumspannung verlangt eine bestimmte Stromdichte, daher setzt mit sinkender Spannung der Strom scharf aus. Zusätzliche

[1]) P. Pringsheim, Ann. d. Phys. **24**, 145, 1907.
[2]) R. A. Millikan u. E. F. Eyring, Phys. Rev. **27**, 51, 1926.

Elektronenemission durch Photoeffekt setzt die Minimumspannung herab, die Spitze ist empfindlich[1]).

Die Druckabhängigkeit der Minimumspannung[2]), die auch für die positive Spitze gilt, deutet auf weitere Komplikationen hin. Sie scheinen bewirken zu können, daß eine Spitzenentladung bei höherem Druck sich nach der Zündung selbst wieder ausbläst, ohne daß einer der weiter unten genannten Gründe ihr Erlöschen herbeiführt[3]). Bei der negativen Spitzenentladung wäre es denkbar, daß die positive Raumladung durch ihre hohe Konzentration um die negative Spitze die optimale Feldverteilung zerstört, die dem normalen Kathodenfall entspricht; dann würde nur noch ein anomaler Kathodenfall mit erhöhter Brennspannung möglich sein[4]). — Die Sachlage muß noch näher untersucht werden.

Über die *Wirkungsweise der Geigerschen Spitzenzähler und Zählrohre* läßt sich, abgesehen von den geschilderten Sonderverhältnissen bei hohen Drucken, prinzipiell sagen: Die Spitzenentladung setzt aus, wenn die wirksame Spitzenspannung unter die Minimumspannung sinkt, also die zum niedrigsten stationären Brennzustand gehörende Elektronennachlieferung nicht mehr geleistet wird. Die Spitzenentladung setzt nicht ein unterhalb der Zündspannung, da die von einem Elektron bei Durchlaufen des Spannungsabfalls erzeugte Ionenlawine zu niedrig bleibt, um ein Elektron nachzubilden. Bei nicht gezündeter Entladung steht also der Bereich von etwas unterhalb der Zündspannung abwärts für das Zählen äußerer Ionisationseffekte durch Ladungsstöße zur Verfügung[5]). Besonders wirksam wird nur der oberste Teil dieses Gebietes sein, weil die Ionisierungsausbeute exponentiell mit der Feldstärke abnimmt. Für Edelgase mit kleinsten Verunreinigungszusätzen[6]) gilt der Sonderfall, daß Zündspannung und Minimumspannung praktisch zusammenfallen, weil die gesamte durchlaufene Spannung unabhängig von der Feldverteilung zur Stoßionisation

[1]) Auf die Mitwirkung „kalter Elektronenemission durch hohe Feldstärke" deutet offenbar auch das Verhalten der kleinen Entladungsbüschel auf der Kathode hin. Diese springen vielfach mit ihrem Fußpunkt unruhig hin und her wie etwa der Brennfleck in einer Hg-Lampe und scheinen sich günstige Ansatzstellen zu suchen.

[2]) P. Ewers, Ann. d. Phys. **17**, 781, 1905.

[3]) Offenbar gehören hierher die Beobachtungen von Th. Wulf, Phys. ZS. **26**, 382, 1925.

[4]) Vgl. für die Verhältnisse im Kathodenfall z. B. A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **76**, 1, 1932.

[5]) „Multiplikationsbereich" nach Geiger im Gegensatz zum „Auslösebereich" der selbständigen Entladung. Siehe K. G. Emeleus, Proc. Cambridge Phil. Soc. **22**, 676, 1925; H. Geiger u. O. Klemperer, ZS. f. Phys. **49**, 754, 1928.

[6]) F. M. Penning, ZS. f. Phys. **46**, 335, 1927.

ausgenützt wird. Solche Zähler werden im Gebiet der unselbständigen Entladung einen besonders breiten Arbeitsbereich besitzen.

Mit Primärspannungen gleich oder größer als die Zündspannung lassen sich Zähler auf zweierlei Weise betreiben[1]): Entweder verhindert man das Eintreten einer selbständigen Entladung durch eine Strombegrenzung, welche die Townsendlawinen sich nicht in der erforderlichen Höhe entwickeln läßt. Dieser Fall würde dem der unselbständigen Entladung praktisch entsprechen und sich etwa durch eine vorgeschaltete Ventilröhre[2]) bei extrem kleiner Elektrodenkapazität realisieren lassen. Oder man läßt die selbständige Entladung zünden, aber wieder durch geeignete Maßnahmen abreißen. Dieser zweite Fall ist der eigentlich wichtige, da er sehr hohe Verstärkung eines einzelnen Ionisationsaktes erlaubt. — Die Maßnahmen zum Löschen der Entladung laufen alle auf dasselbe Ziel hinaus, die wirksame Spannung am Zähler durch die Entladung selbst unter die Minimumspannung abzusenken. Die Widersprüche in der Literatur[3]) über die Wirkungsweise eines solchen Zählers rühren offenbar großenteils daher, daß mehr die Verschiedenheit des experimentellen Weges als die Gemeinsamkeit dieses Zieles gesehen wurde. Es muß ein hoher Widerstand in den Stromkreis eingebaut werden, der die Differenz zwischen Zünd- und Löschspannung übernimmt. Dieser Widerstand kann in einer dünnen, isolierenden Schicht auf einer der Elektroden bestehen, wie Kutzner und Geiger[4]) es annehmen; solche Schichten sind durch die Untersuchungen von Joffé[5]) bekannt geworden. Dieser Widerstand kann aber auch außen dem Zähler vorgeschaltet werden; dann macht man sich die Tatsache zunutze, daß der Zusammenbruch der Entladungsstrecke in kürzester Zeit den Kapazitätsstrom des Zählers erschöpft, also seine Brennspannung beseitigt, falls der Ladestrom der Zählerkapazität genügend klein gehalten wird. Die Geschwindigkeit des Wiederansteigens der Zählerspannung kann bequem reguliert werden durch Parallelschalten einer Kapazität zu dem hohen Vorschaltwiderstand[6]) oder parallelzum Zähler selbst; die letzte Methode würde besonders starke Entladungs-

[1]) Ergänzend sei hier noch auf die Methode von M. Steenbeck hingewiesen (ZS. f. Phys. **71**, 422, 1931), das Löschen der Entladung durch automatisches Abschalten der Zählerspannung bzw. durch Betrieb mit Wechselspannung zu erzwingen.

[2]) H. Geffken, Phys. ZS. **26**, 241, 1925.

[3]) E. Burger-Scheidlin, Ann. d. Phys. **12**, 283. 1932.

[4]) W. Kutzner, ZS. f. Phys. **23**, 117, 1924; H. Geiger, ebenda **24**, 7, 1924.

[5]) A. Joffé, The Physics of Crystals. New York 1928.

[6]) O. v. Bayer, W. Kutzner, ZS. f. Phys. **21**, 46, 1924; M. Steenbeck, Ann. d. Phys. **87**, 822, 1928.

stöße liefern. Der Ladestrom kann natürlich auch durch eine Ventilröhre als Vorschaltwiderstand[1]) dosiert werden.

Bei zu großer Nachladegeschwindigkeit tritt selbsttätig Neuzündung ein; der Zähler arbeitet ohne neue Fremdionisation intermittierend (Dunkeleffekt), weil seine Gasstrecke in den Pausen nicht völlig von Ionen und metastabilen Atom- und Molekülzuständen frei wurde und so das Primärelektron zum Zünden selbst nachliefert. Gaszusätze, welche die Lebensdauer dieser Zustände herabsetzen, haben daher auf die Löschwirkung — wie beobachtet[2]) — entscheidenden Einfluß. Wichtiger noch ist, daß die Gasfüllung eines Zählers entscheidend bestimmt, ob überhaupt Ladestöße, also Zählwirkung auftreten kann oder der Durchgangsstrom sofort kontinuierlichen Charakter annimmt. Das folgt aus den Paschenschen Zündspannungskurven des Gases, von denen drei besonders charakteristische Fälle in Fig. 1 schematisch gezeichnet sind. Kurve a entspreche etwa der Zündspannungskurve des N_2, Kurve b der des Ne, Kurve c einer Ne-Füllung mit 5% N_2-Zusatz; ähnliche Diagramme sind z. B. von Klarfeld aufgenommen[3]). Gezündet werde bei einem Elektrodenabstand d_0 und Druck p_0; die Zündspannung bleibe dank der Elektrodenkapazität noch einen kurzen Augenblick erhalten. Dann wird im Falle a eine kleine Feldkontraktion durch positive Raumladungen Δd zu einer Überspannung $\ddot{U}_a$ führen; es werden mehr Elektronen, als dem stationären Brennzustand entspricht, aus der Kathode nachgeliefert, die Ionisierungsausbeute steigt exponentiell, entsprechend die Kontraktion[4]). Die Entladung fällt labil durch und erlischt je nach der Elektrodenkapazität, im normalen oder anormalen Kathodenfall, weil sie aus der Kapazität viel mehr Strom entnommen hat, als nachgeliefert wird. Im Fall b hingegen ist eine Feldkontraktion belanglos, die einzelne Elektronenlawine hat immer stationäre Höhe, die Entladung stellt sich automatisch auf die Nachladestromstärke ein und erlischt nicht. Im Fall c endlich wird bei kleinen Elektrodenkapazitäten der Einfluß

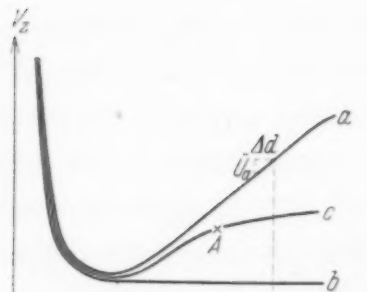


Fig. 1.
Verschiedene Typen Paschenscher Zündspannungskurven.

[1]) H. Kniepkamp, ZS. f. Phys. **40**, 12, 1926.
[2]) H. Kniepkamp, l. c.
[3]) B. Klarfeld, ZS. f. Phys. **78**, 111, 1932.
[4]) A. v. Hippel u. J. Franck, ebenda **57**, 696, 1929.

einer Feldkontraktion die Ausbeute noch nicht sehr steigern, das Sinken der Elektrodenspannung kann die Entladung relativ leicht stationär abfangen. Erst wenn die Raumladungen den wirksamen Elektrodenabstand unter A kontrahieren, wird die Entladung durchfallen und erlöschen. — Dieser Einfluß des Füllgases auf die Wirksamkeit eines Zählers ist in einer neuen Arbeit von W. Schulze[1]) von Stabilitätsbetrachtungen her experimentell und theoretisch verfolgt worden. Auch wird von Kniepkamp[2]) und weitergehend Schulze[1]) die entscheidende Bedeutung der Kapazität des Zählers bei dieser Arbeitsweise erkannt.

Hiermit sind eine Reihe prinzipieller Gesichtspunkte skizziert, nach denen ein Zähler arbeiten kann[3]); an ihnen sollte gezeigt werden, wie Komplikationen auftreten, die man nach dem optischen Anblick der Spitzenentladung nicht ohne weiteres erwartet. Es fragt sich jetzt, warum die Spitzenentladung bei Spannungs- bzw. Stromsteigerung in eine neue Entladungsform übergeht.

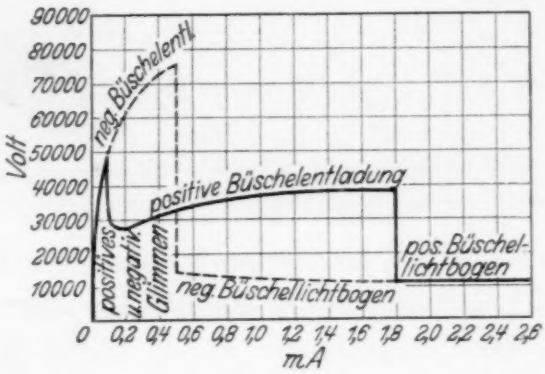


Fig. 2.
Strom-Spannungsdiagramm
nach Toepler.

§ 4. Die Büschelentladung. Die Entwicklung der einzelnen Entladungsstadien im Spitzenfelde hat M. Toepler[4]) im Stromspannungsdiagramm verfolgt (Fig. 2). Es zeigt sich für den hier betrachteten Übergang von Spitzen- (Glimm-) Entladung in Büschelentladung, daß bei der positiven Spitze der Umschlag sich in einem jähen Spannungssturz dokumentiert, während er bei der negativen Spitze praktisch unmerklich bleibt. Es liegt danach offenbar kein den Stoßionisationsmechanismus prinzipiell ändernder Schritt vor, sondern eine Umwandlung, die aus den Polaritätskriterien des § 2 begreiflich werden muß. Sie wird es auch leicht durch die Überlegung, daß die kontinuierliche Verteilung der Stoßionisation um die Spitzenelektrode

---

[1]) W. Schulze, ZS. f. Phys. **78**, 92, 1932.
[2]) H. Kniepkamp, Phys. ZS. **30**, 237, 1929.
[3]) Es wäre weiter zu untersuchen, warum die Wirksamkeit eines Zählers von der Polarität der Spitze bzw. des Drahtes abhängt. Der Grund ist, neben dem Auftreten von Störeffekten bei negativer Polung — weil die Kathode der Elektronenlieferant ist — in erster Linie in der verschiedenartigen Feldausnutzung bei der Stoßionisation zu suchen. Darüber wird an anderer Stelle im Rahmen einer größeren Arbeit über die Zähler berichtet werden.
[4]) M. Toepler, Ann. d. Phys. **2**, 607, 1900.

herum mit steigender Spannung ziemlich unvermittelt in eine räumlich diskontinuierliche zerfallen muß: Die Raumladungslawine eines Primärelektrons wächst in gewöhnlichen Gasen mit der Spannung exponentiell an; daher schirmt sie zwischen sich und einer Nachbarlawine dank des beiderseitigen positiven Ladungssinnes bald das Feld so weitgehend ab, daß der Zwischenraum nicht mehr wirksam durch neue Stoßprozesse auszufüllen ist. In scharfer Trennung bleiben so die ersten um eine Spitze ausgebildeten Stoßionisationslawinen bestehen und bilden den Weg für die folgenden. *Die Raumladungshöhe der Einzellawine erzwingt also die Umbildung der Entladung, die Struktur der Einzellawine charakterisiert ihre neue Form.*

Für die positive Spitze folgt aus den Polaritätskriterien, daß um sie radial gerichtete Raumladungsfäden stehen bleiben, die in Spitzennähe die Feldstärke absenken, nach den Fadenenden zu sie steiler anheben, entsprechend ihrer Belegungsdichte mit positiven Ionen. Die Entladung hat sich also aus der gesamten Raumbedeckung zurückgezogen in eine Reihe gut leitende Kanäle, deren Form besonders günstige Stoßionisationsbedingungen bietet. Daher läßt sich bei erheblich kleineren Spannungen nach Bildung dieser Kanäle die alte Stromstärke aufrecht erhalten, wie es die Charakteristik Fig. 2 zeigt. Die Ladungsfäden können von der Elektrode fort wachsen mit nach außen weisenden Verzweigungen, da neue Elektronenlawinen verlängernd in sie einmünden[1]). In Luft von Atmosphärendruck erkennt man sie deutlich als bläulich leuchtende strauchartige Gebilde um die positive Spitze herum; besser erkennt man sie in allen Einzelheiten auf der photographischen Platte fixiert als *positive Lichtenbergsche Primärfigur* (Fig. 3).

Für die negative Spitze hatten die früheren Überlegungen (§ 2) ergeben, daß die schlechte Führung der Elektronen jedes Primärelektron einen ganzen Ionisierungskegel schaffen läßt. Bleiben diese Raumsektoren durch gegenseitige Abstoßung ihrer positiven Ladungen jetzt scharf getrennt, so ist die Raumbeanspruchung und damit die Feldverteilung in der Entladungszone gegenüber dem Glimmzustand der Spitzenentladung kaum geändert, entsprechend ist auch im Stromspannungsdiagramm der Umschlag in die Büschelentladung nicht scharf hervorgehoben. Die bürsten-

[1]) E. Marx hat sich, im Anschluß an die Arbeit von v. Hippel und Franck, zuerst mit der Entwicklung der Raumladungsverhältnisse um Elektroden beschäftigt und die Struktur der positiven Äste schon richtig gedeutet. Zusammenfassung seiner Vorstellungen bei E. Marx, Lichtbogen-Stromrichter. Berlin, Springer, 1932. S. 6ff. Von G. E. Simpson sind ähnliche Überlegungen auf die Blitzbildung angewendet worden (Nature **124**, 801, 1929).

artigen Raumladungskegel sind nicht einfach zu photographieren wegen ihrer vielfach tanzenden Bewegung (siehe § 3), hingegen sind sie als Sektoren schön erkennbar in der *negativen Lichtenbergschen Primärfigur* (Fig. 4).

Es wird an dieser Stelle erwünscht sein, aus dem Verhalten der Büschelentladung bzw. der Lichtenbergschen Primärfiguren noch einmal Sicherung für die hier vertretene Aufbauauffassung zu gewinnen. Es seien deshalb einige experimentelle Tatsachen kurz besprochen[1]):

a) Die *Lichtverteilung* in den Fig. 3 und 4 ist eine grundsätzlich verschiedene: Die positiven Äste zeigen über die ganze Länge näherungsweise dieselbe Intensität; das entspricht der Vorstellung vom sukzessiven Anbau der Elektronenlawinen, bei dem im jeweiligen Ladungskopf etwa dieselbe Lichtanregung auftritt und die weitere Wirkung der Elektronen in

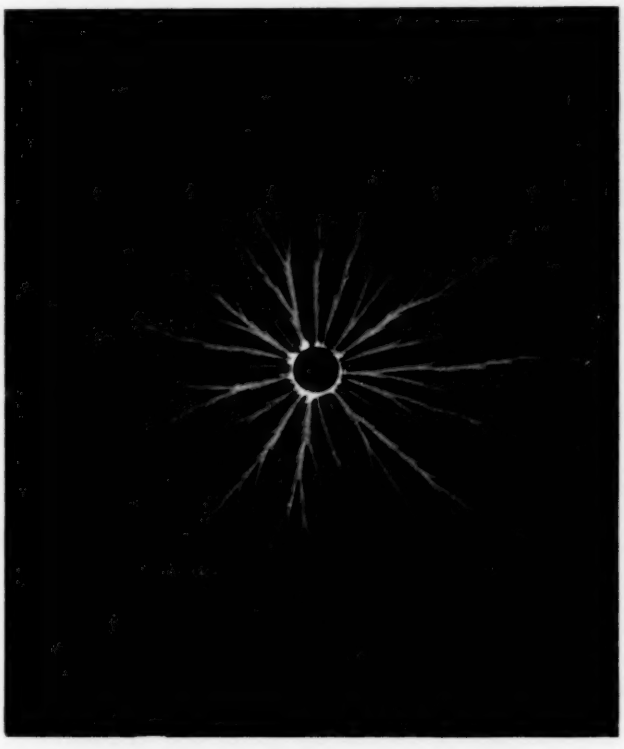


Fig. 3.
Positive Lichtenbergsche Primärfigur.

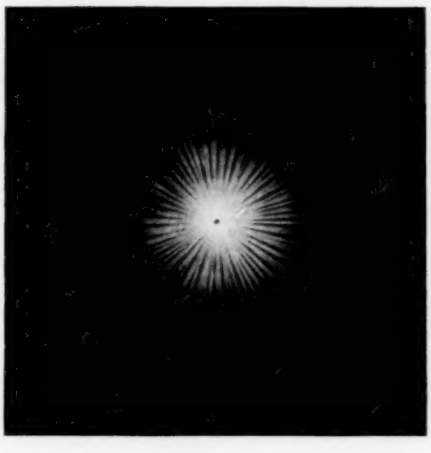


Fig. 4.
Negative Lichtenbergsche Primärfigur.

[1]) Die Raumladungsvorstellung ist natürlich nur das erste grobe Schema für das Verständnis der Lichtenbergschen Figuren. Eine ausführliche Behandlung der ganzen Fragestellungen, die durch die bekannten Untersuchungen von Toepler, Pedersen und Przibram aufgeworfen sind, wird in einer Arbeit von Dr. Dames und dem Verfasser an Hand neuer Experimente versucht werden.

früher entstandenen Teilen durch deren Verbreiterung nicht auffällig wird. Die negative Figur hingegen zeigt in ihren Sektoren eine sehr starke Lichtzunahme nach dem Inneren. Das muß erwartet werden, weil durch die Kontraktion des Spitzenfeldes (siehe § 2) die den ersten folgenden Stoßionisationslawinen mehr und mehr nur noch die inneren Zonen des Leuchtgebietes wirksam überstreichen.

b) Die positive Büschelentladung ist *erheblich ausgedehnter* als die negative gleicher Spannung, wie es sein muß, wenn die positive Figur ihre endgültige Ausdehnung durch Herausschieben der Äste bis zur kleinstmöglichen Grenzfeldstärke findet, während in der negativen Figur maximale Feldkontraktion angestrebt wird.

c) Die *Zahl* der in die Spitze mündenden positiven Äste bzw. von ihr ausgehenden Raumladungssektoren ist nach Pedersen[1]) von der Spitzenform in ganz entgegengesetzter Weise abhängig: Zur Ausbildung vieler Sektoren ist eine scharfe Spitze viel günstiger als eine halbkugelige oder das Ende eines zylindrischen Stabes. Zur Ausbildung vieler positiver Äste hingegen ist die zylindrische Elektrode mit dem schwächsten Anfangsgradienten am geeignetsten, die Spitze am ungünstigsten. Nach unserer Auffassung entspricht die Ast- bzw. Sektorzahl der Anzahl der Primärelektronen, die etwa gleichzeitig nach den verschiedenen Richtungen hin die Entwicklung der Entladung einleiten. Dann ist das Experiment klar: Der hohe Feldgradient begünstigt die Elektronenauslösung aus der negativen Spitze; der größere Umfang und der schwache Feldgradient begünstigt die Entwicklung von Raumladungsfäden an der positiven Elektrode, da eine größere Fläche zur Lieferung von Primärelektronen zur Verfügung steht und jeder begonnene Ast dank seiner Spitzenform die Feldstärke in seiner Umgebung über die des Ausgangsfeldes steigert und so mit großer Sicherheit zur weiteren Entwicklung kommt.

d) Die *gegenseitige Beeinflussung zweier Entladungsfiguren* läßt deutlich die entscheidende Rolle der positiven Raumladung erkennen: Die Leuchtfäden der positiven Figuren stoßen sich energisch ab (Fig. 5), wie Kraftlinien zwischen gleichnamigen Magnetpolen. Bei negativen Sprühpolen hingegen schlägt, kaum daß sich die Leuchtfäden der zuerst einsetzenden Elektrode dem Nachbarpol genähert haben, ein spannungsausgleichender Funke über (Fig. 6). Bisher war daraus von Pedersen[2]) der Schluß gezogen worden, daß die Leitfähigkeit der positiven Äste viel kleiner sei als

---

[1]) P. O. Pedersen, On the Lichtenberg Figures III. S. 31.
[2]) P. O. Pedersen, l. c. S. 40.

die der negativen. Vom Raumladungsstandpunkt aus ist der Effekt ohne weiteres zu erwarten: Die positiven Raumladungsfäden stoßen sich ab

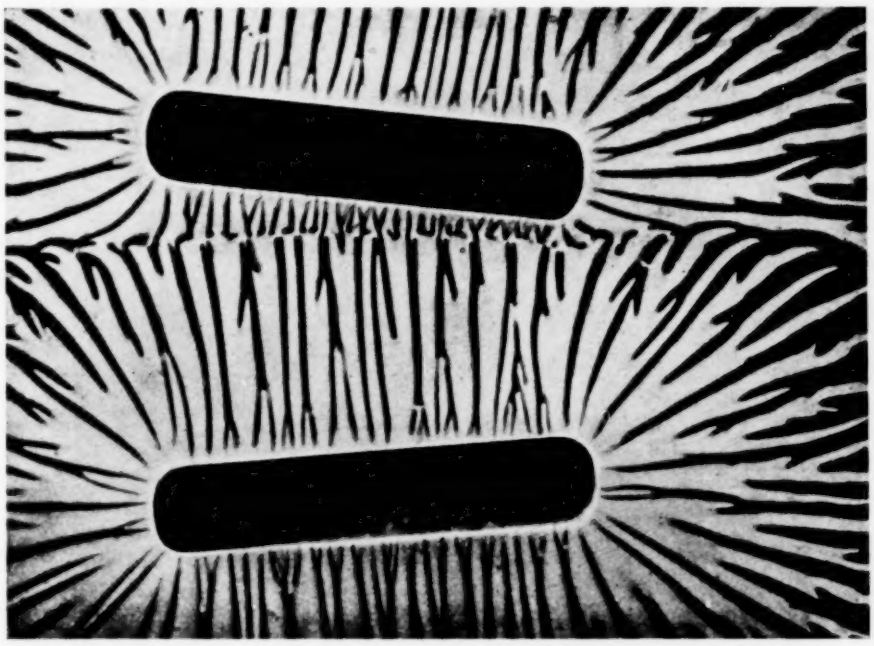


Fig. 5.
Gegenseitige Beeinflussung zweier positiver Primärfiguren
(nach Pedersen).

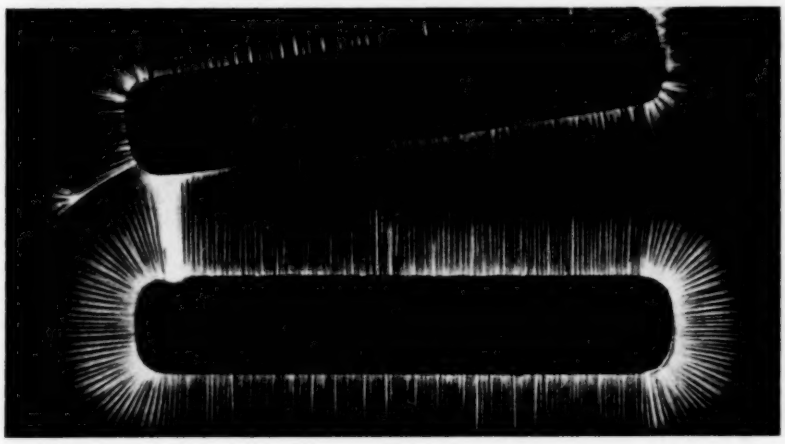


Fig. 6.
Gegenseitige Beeinflussung zweier negativer Primärfiguren
(nach Pedersen).

ohne jeden Grund zur Funkenbildung. Die negativen Leuchtfäden legen positive Ladung in den Bereich der Nebenelektrode und stellen an ihr freie Elektronen in großer Anzahl zur Verfügung. Die an der zweiten

Elektrode einsetzende Spannungswelle treibt diese Elektronen mit hoher Stoßionisationsausbeute rückwärts in die positive Ladungswolke und gibt dadurch zum Funkenausgleich Anlaß.

e) Pedersen hat weiter die Tatsache entdeckt[1]), daß nach voller Ausbildung der Primärfiguren ein *gleichgerichteter Spannungsstoß* aus der positiven Elektrode neue Leuchtfäden *in den Zwischenräumen* der alten hervorbrechen läßt[2]) (Fig. 7), während sich aus der negativen Spitze funken-

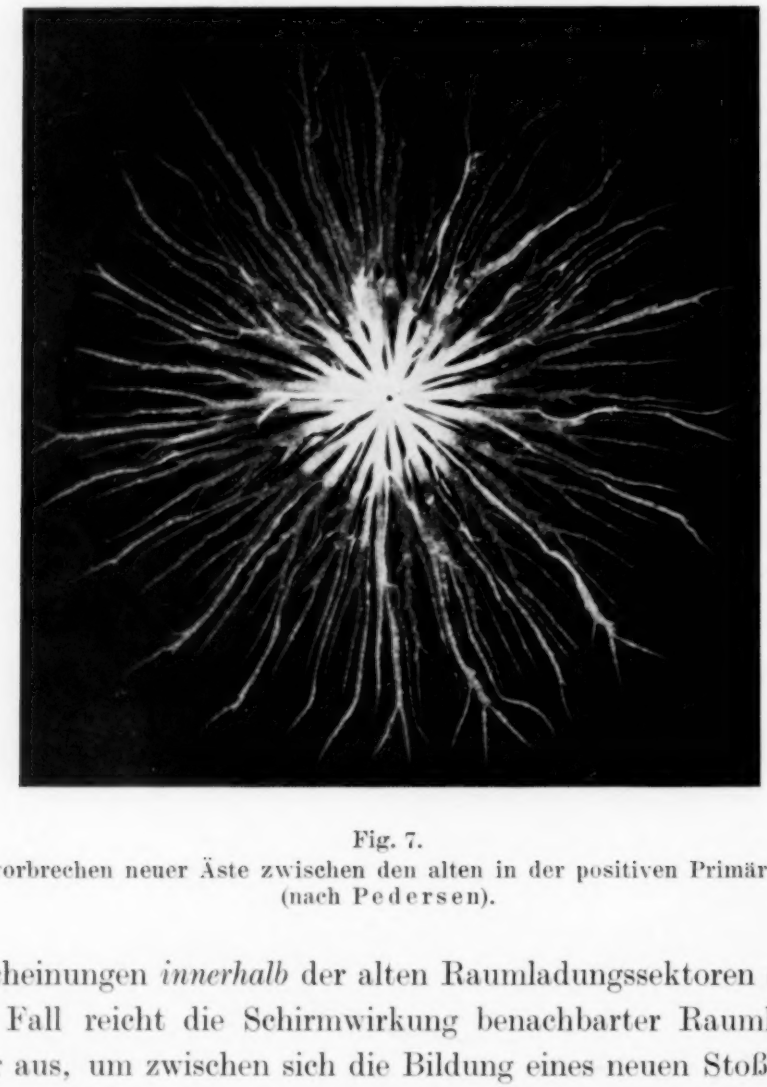


Fig. 7.
Hervorbrechen neuer Äste zwischen den alten in der positiven Primärfigur (nach Pedersen).

artige Erscheinungen *innerhalb* der alten Raumladungssektoren entwickeln. Im ersten Fall reicht die Schirmwirkung benachbarter Raumladungsäste nicht mehr aus, um zwischen sich die Bildung eines neuen Stoßionisationsfadens zu verhindern; im zweiten sucht die Entladungserscheinung wieder den von der positiven Raumladung vorgegebenen Weg steilsten Potentialabfalls.

An diesen Beispielen, die sich noch reichlich vermehren lassen, ist wohl genügend gezeigt, daß die Raumladungsauffassung des § 2 zu experi-

[1]) P. O. Pedersen, l. c. S. 48.
[2]) In Fig. 7 bezeichnet der Kreis etwa die Reichweite der alten Figur.

mentell begründeten Folgerungen führt. Die Frage ist jetzt, warum bei Spannungssteigerung die Büschelentladung in die neue Entladungsform des Funkens — oder bei Dauerentladung des Büschellichtbogens — umschlägt.

§ 5. Die Funkenbildung. Der Übergang zum Funken ist im Stromspannungsdiagramm, Fig. 2, durch einen jähen Spannungssturz für beide Polaritäten gekennzeichnet, entsprechend hat sich im Leitungsmechanismus etwas Prinzipielles geändert. Rechenschaft darüber gibt die Überlegung, daß die Spannungssteigerung im Gebiet der Büschelentladung die Stoßionisationsausbeute und damit die Stromdichte in den Leuchtfäden gesteigert hat, daß dabei die Elektronen einen erheblichen Teil ihrer Energie in Anregungsstößen auf die Gasmoleküle übertragen, und so indirekt durch Stöße zweiter Art das Gas geheizt wurde. Es muß dann eine kritische Stromdichte geben, bei der mehr Stromwärme elektrisch zugeführt als durch Diffusion verteilt wird: *Temperaturionisation* tritt ein.

Eine solche Temperaturionisation, die sofort die betroffenen Raumladungsfäden mit Leitungselektronen füllen und quasi metallisch mit der Elektrode verbinden würde, sollte normalerweise zunächst die Nachbarschaft der Elektroden ergreifen. An der Anode ist die Stromdichte am größten, weil aus den Verzweigungen der Elektronenstrom im Hauptstrom zusammenläuft; an der Kathode sorgt der hohe Kathodenfall für besonders starke Energieabgabe der Elektronen an das Gas und damit für Erwärmung. Ist die Erwärmung Ursache des Funkens, so muß also unter geeigneten Umständen eine funkenartige Erscheinung aus der Elektrode hervorgehen, die im Raume als Büschelentladung endet. Solche Übergangsentladungen lassen sich in der Tat als „Gestielte Büschel", in weiter entwickeltem Funkenstadium als „Halbe Funken" beobachten. Optisch sichtbar wird die Zweiheit dieser Entladungsform in Luft durch den rotvioletten sehr hellen Funkenstamm und die mattere bläuliche Büschelkrone. Spektroskopisch ließe sich an ihr direkt die *Temperaturionisation beweisen* und die Temperatur bestimmen durch Vergleich der positiven Stickstoff-Bandengruppen in beiden Entladungsteilen: Rotationen werden praktisch nur durch Molekül- bzw. Atomstoß angeregt. Die Schwerpunktslage dieser Rotationsniveaus würde entsprechend für die Temperatur charakteristisch sein. — In diesem Zusammenhang begonnene Messungen konnten im Augenblick aus apparativen Gründen nicht zu Ende geführt werden. Die weiter unten mitgeteilten Resultate stützen die Annahme der Temperaturionisation auf anderem Wege.

Den „Halben Funken" im Raum entsprechen die Gleitfunkenentladungen längs einer Oberfläche, welche die Gegenelektrode noch nicht

erreichen. An ihnen hat Toepler gemessen, daß in dem Funkenanteil, den „Ladungskanälen" der Spannungsabfall sehr klein wird, während er in dem Büschelteil, den „Leuchtfäden", noch sehr beträchtlich ist[1]). Vom Standpunkt der Temperaturionisation aus ist das zu verlangen; *der Funkenkopf*, quasimetallisch mit der Elektrode verbunden, *hat nahezu Elektrodenpotential*. Entsprechend kommt die Funkenbildung, einmal eingeleitet, auch nur dadurch zum Stehen, daß die mit den Verzweigungen wachsende Strombeanspruchung und die geometrische Ausbreitung der Gesamtfigur die Feldstärke am Funkenkopf unter die zur Temperaturionisation erforderliche Höhe absinken läßt. Auf Oberflächen kann man dementsprechend leicht meterlange Gleitfunken erhalten, weil die Funkenausbreitung nur noch zweidimensional erfolgt, der Sprung der Dielektrizitätskonstanten an der Oberfläche einen hohen tangentialen Feldgradienten schafft und die Oberfläche eine einmal gebildete Leitungsbahn gut fixiert. Am intensivsten wird die Gleitfunkenbildung natürlich, wenn man das zweidimensionale Problem auf ein eindimensionales reduziert, indem man die Gleitfunken etwa längs eines Glasstabes laufen läßt. Dann fällt die Rückwirkung der Stromverzweigungen praktisch aus und der Gleitfunke kommt erst zum Stehen, wenn er die Gegenelektrode erreicht hat. In dieser Weise hat Toepler seine längsten Gleitfunken erzeugt.

Die photographische Beobachtung von Gleitfunken zeigt besonders deutlich, daß der in den vorangehenden Entladungserscheinungen aufgetretene *Polaritätsgegensatz* auch *in der Gleitfunkenstruktur* scharf zum Ausdruck kommt und wiederum durch die Raumladungsbetrachtungen verständlicht wird:

Der *positive* Gleitfunke, d. h. die ihn erzeugende Temperaturionisation, setzt in einem Raumladungsast der positiven Lichtenbergschen Primärfigur (siehe Fig. 3) an der Stelle größter Stromdichte, also an der Anode, ein. Er durchsetzt den ganzen Raumladungsfaden, Elektronenlawinen verlängern ihn als Vorläufer, und er nimmt entsprechend — eine Reihe von Nebenästen durch Temperaturionisation füllend — in schärferer Zeichnung dieselbe Baumstruktur an, die schon in den Leuchtfäden zum Ausdruck kam. Um diese Funkenbahnen als Nebenelektrode bilden sich neue Lichtenbergsche Primärfiguren, und so entstehen die wundervollen, unruhig gezeichneten Sprühbäume, von denen Fig. 8 ein Beispiel gibt.

Der *negative* Gleitfunke beginnt ebenfalls an der Stelle größter Energieabgabe der Elektronen an das Gas; er wächst radial von der Spitze in der

[1]) M. Toepler, Phys. ZS. **21**, 706, 1920.

Mitte eines Raumladungssektors der negativen Primärfigur (siehe Fig. 4) nach außen. Dank der vorgelagerten positiven Raumladung treibt der steile Potentialgradient den Funkenkopf bis zum Rande der Primärfigur. Hier kommt es aber leicht zum Stehen, da in Vorwärtsrichtung nur noch der primäre Spannungsabfall herrscht, der an der Hauptelektrode vor Beginn der Primärentladung bestand. Die Funkenbildung hingegen nahm ihren Ausgang aus der konzentrierten Feldform der fertigen negativen

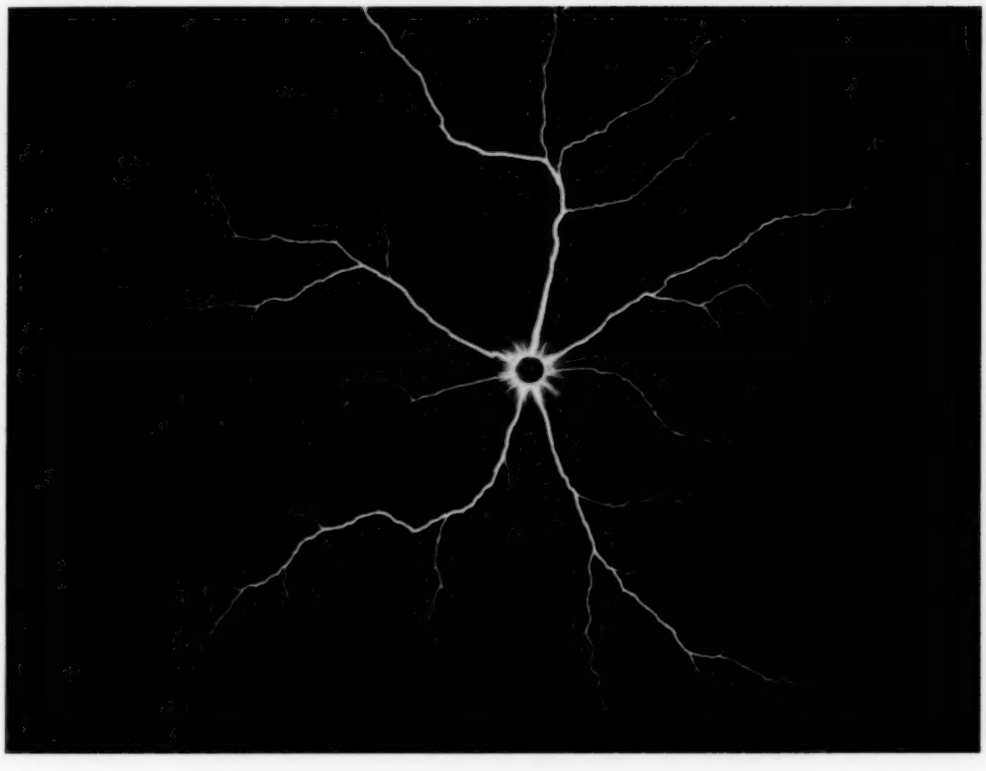


Fig. 8. Positive Gleitfunkenfigur.

Figur (siehe § 2 und 4). Daher bildet sich bei konstanter Primärspannung um den Funkenkopf zuerst eine neue Primärfigur aus; dann erst wird das Weitergleiten in einer neuen „Ruckstufe" möglich. Dieses Weitergleiten erfolgt leicht in *tangentialer Richtung*; in dieser bestand noch ein erhöhter Potentialgradient durch die Reste der ersten Raumladung, die neue Sekundärfigur bildet also in dieser Richtung zuerst ihr steilstes Gefälle aus. Fig. 9a und 9b zeigen die charakteristischen „Ruckstufen" und das tangentiale Gleiten. Ist die Spannung an den Elektroden zu hoch gesteigert, so schießt der Funke schon während der Ausbildung der sekundären „Polbüschel" weiter und diese — von der ganzen Funkenbahn beeinflußt — zeigen palmwedelartigen Charakter (Fig. 9c). Davon hängt es auch ab,

ob der aus einer Reihe von *glatten* Stücken im Fall voll ausgebildeter Rückstufen zusammengesetzte negative Gleitfunke seine scharfen Biegungen verliert und, wenn er verzweigt, dem positiven Baumtyp ähnlich scheinen kann[1]). — Diese Entstehungsgeschichte aus den Raumladungen läßt ver-

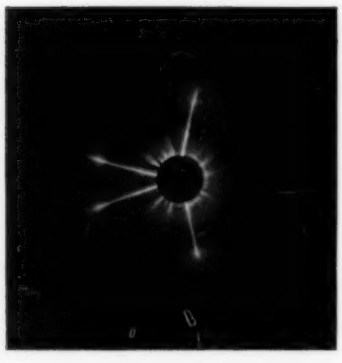


Fig. 9a. Negative Gleitfunkenfigur. mit Sekundärfiguren.

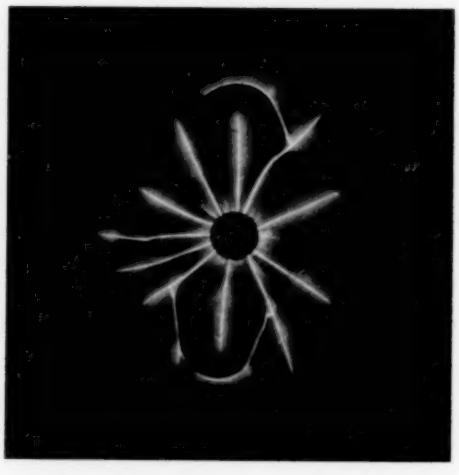


Fig. 9b. Negative Gleitfunkenfigur mit tangentialen Gleitstufen.

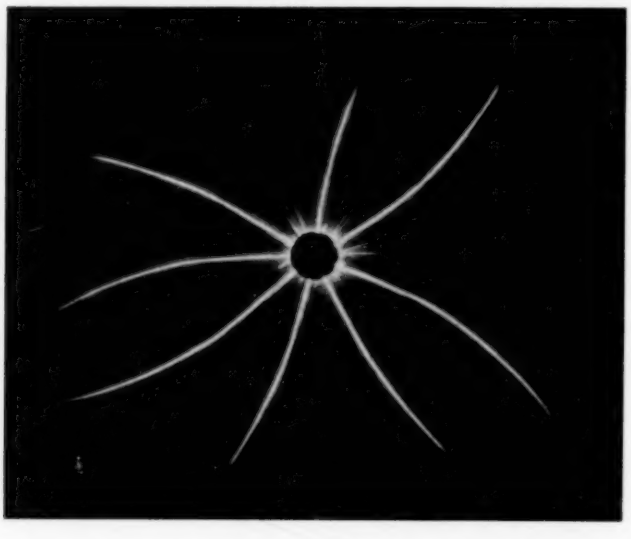


Fig. 9c. Negative Gleitfunkenfigur bei höherer Überspannung.

stehen, warum *nur der negative Gleitfunke regelmäßige Rückstufen* zeigt, und voraussehen, daß *ohne hohe Überspannung* der *negative Funke erheblich langsamer* vorwärtsschreitet *als der positive.*

Schreitet die Temperaturionisation bis zur Gegenelektrode fort, so ist ein Überbrückungsfunke entstanden, der — solange keine Sekundär-

[1]) Entsprechend verwischen sich bei Überspannung auch andere Polaritätskriterien (s. z. B. W. Holzer, ZS. f. Phys. **77**, 676, 1932).

prozesse (Glühelektronenemission, Metalldampfbildung, Diffusion usw.) das Bild entscheidend ändern — in seinen charakteristischen Zügen aus seiner Vorgeschichte zu verstehen sein muß. Davon wird im nächsten Paragraphen die Rede sein.

§ 6. Der elektrische Funke in Gasen. M. Toepler[1]) hat in Strom-Schlagweite-Diagrammen gezeigt, daß der Übergang von Spitzen- in Büschelentladung und von dieser in den Büschellichtbogen kontinuierlich nur bei verschwindend kleiner Elektrodenkapazität erfolgt (Fig. 10a), während sich sonst zeitlich diskontinuierliche Entladungsformen — bei voller Entwicklung Funkengebiete — zwischen die stationären Entladungsformen einschieben (Fig. 10b), deren Ausdehnung von Kapazität und Schlagweite abhängt.

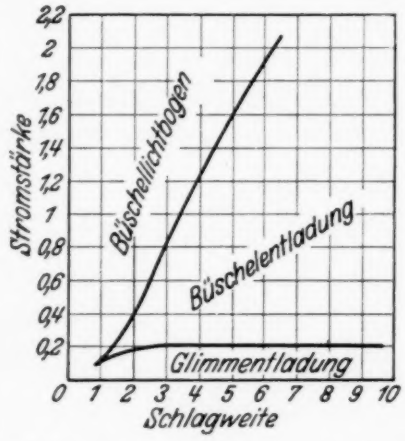


Fig. 10a. Strom-Schlagweitediagramm für verschwindend kleine Elektrodenkapazität (nach Toepler).

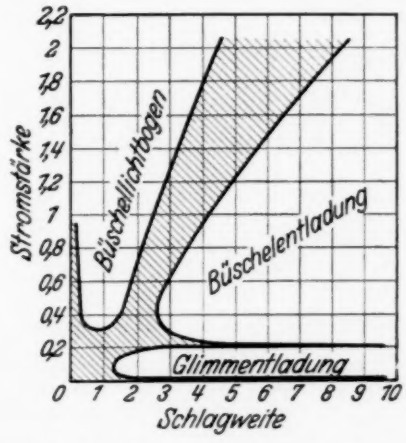


Fig. 10b. Strom-Schlagweitediagramm für größere Elektrodenkapazität mit eingeschobenen Funkengebieten (nach Toepler).

Der Grund ist nach dem Vorangegangenen klar: Der Spannungssturz beim Übergang von einer Entladungsform in die andere (siehe Fig. 2) wird durch die Elektrodenkapazität aufgehalten, schon bei Anfangsspannung kann sich daher gelegentlich — durch eine Inhomogenität an der Elektrode begünstigt (z. B. Staubspitze) — eine so kräftige Einzellawine entwickeln, daß sie als Raumladungsfaden kurze Zeit bestehen bleibt, eventuell sogar in Temperaturionisation übergeht und einen „verfrühten Funken" liefert. Für den Übergang von Spitzen- in Büschelentladungen werden solche verfrühten Funken natürlich noch wahrscheinlicher. Entsprechend häufen sich bei Messung der Funkenspannung, wie Toepler kürzlich zeigen konnte[2]), zu niedrig ausfallende Überschlagswerte um die Anfangsspannung bzw. das Grenzpotential zur Büschelentladung. Daraus ergibt sich für das Folgende der wichtige Gesichtspunkt: *In Abhängigkeit von den Versuchs-*

[1]) M. Toepler, Ann. d. Phys. **2**, 601, 1900.
[2]) M. Toepler, Arch. f. Elektrot. **26**, 429, 1932.

bedingungen und in statistischer Verteilung kommen „verfrühte Funken" mit abgekürzter Vorgeschichte vor. Es ist also nach den jeweiligen Versuchsbedingungen zu überlegen, wie weit eine Funkenentladung durch ihre Vorgeschichte geformt wurde.

Diese Fragestellung ist von besonderer Wichtigkeit, wenn die bisher für das Spitzenfeld entwickelten Anschauungen auf *homogene Ausgangsfelder* übertragen werden. Im Spitzenfeld hatte der geometrische Abfall der Feldstärke dem Weitergreifen der Entladung stabilisierend entgegengewirkt; dadurch waren alle Entladungsstadien stationär zur Beobachtung gekommen. Im homogenen Primärfeld fehlt eine derartige Hemmung; einmal gezündet, ziehen die von den Elektronen hinterlassenen positiven Raumladungen das Feld an der Kathode zusammen, steigern die Ionisierungsausbeute normalerweise damit exponentiell und bringen die Gasstrecke zum endgültigen Zusammenbruch. Ebenso verläuft im inhomogenen Felde bei Anwendung von Überspannungen der Durchschlag kurzzeitig in einem Akt. Wie weit in solchen Fällen ein Funkendurchschlag seine Vorstadien durchläuft, hängt von den Versuchsbedingungen ab, von Gasart und Gasdruck, von Schlagweite, Elektrodenform und Kühlung. Das sei im folgenden kurz überlegt; Beobachtungen über Durchschlagszeiten, den Spannungsverlauf als Funktion der Zeit und über die optischen Erscheinungen bei der Funkenzündung geben anschließend eine experimentelle Kontrolle.

Für niedere Gasdrucke wird die einzelne Raumladungslawine nicht hoch genug, um sich entgegen der Diffusion elektrostatisch von den Nachbarlawinen abzugrenzen. Die Entladung zieht sich kontinuierlich, der Spitzenentladung entsprechend, im *Stadium der Glimmentladung* zur Kathode hinüber und bildet einen normalen oder anormalen Kathodenfall. Erst *sekundär* heizt ihr Ionenbombardement die Kathode zur Glühelektronenemission und läßt sie in den Funken bzw. Lichtbogen umschlagen. Von solchen Funken kann man natürlich ebensowenig wie vom Vakuumfunken, der durch Elektronenemission aus der Kathode unter dem Zwang hoher Feldstärken eingeleitet wird, ein durch Vorentladungen besonders charakterisiertes Verhalten erwarten.

Für *höhere Gasdrucke und nicht zu kleine Schlagweiten* wird während des Aufbaues des Kathodenfalls aus der Glimm- die Büschelentladung entwickelt. Diese schlägt leicht durch Bevorzugung einzelner Raumladungsfäden in Temperaturionisation und damit in einen Funken um, der bei konstanter Stromzufuhr und Kühlung der Kathode als *Büschellichtbogen* bestehen bleibt. Der Unterschied zwischen diesem und dem gewöhnlichen

Lichtbogen ist der, daß die Nachlieferung der Elektronen aus der Kathode durch Ionenstoß, nicht thermisch, erfolgt, daher im Büschellichtbogen noch die Struktur der Glimmentladung erhalten bleibt. Der Unterschied gegenüber der Glimmentladung liegt in der Temperaturionisation der positiven Säule, dank deren der Büschellichtbogen in einem dünnen Entladungsschlauch sehr hohe Stromdichten führt[1]). Wird Glühelektronenemission nicht verhindert, so schlägt die Entladung natürlich während der Entwicklung in den gewöhnlichen Lichtbogen um.

Für *hohe Gasdrucke und große Schlagweiten* folgen Glimm-, Büschelentladung und Temperaturionisation nacheinander in den Raumladungs-

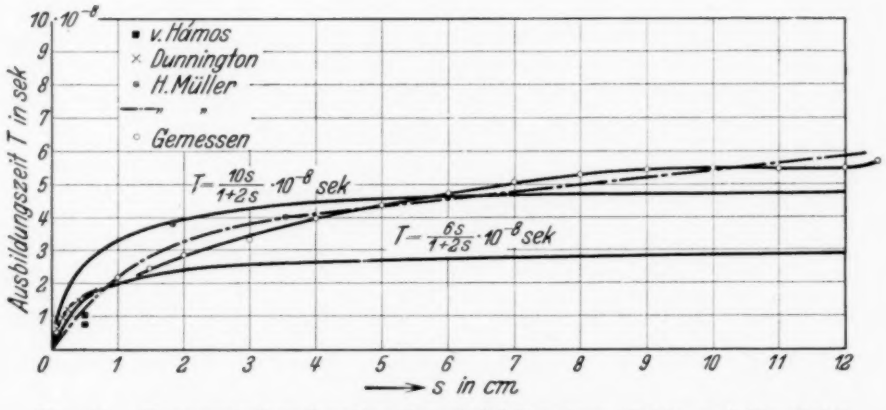


Fig. 11. Zusammenbruchzeiten im gleichförmigen Felde und Vergleich mit Näherungsformeln (nach Holzer).

fäden vor einer wirksamen Überbrückung der Elektroden. Damit wird schon während des Durchschlags das homogene Ausgangsfeld in ein völlig inhomogenes zwischen Funkenkopf und Gegenelektrode verzerrt, in eine Anordnung Spitze—Platte mit sehr hoher Überspannung[2]). Lange Funken bei hohen Drucken besitzen also eine besonders vielseitige Vorgeschichte. Das zeigt sich experimentell sofort, wenn man die *Durchschlagszeiten als Funktion der Schlagweite aufnimmt.* Holzer[3]) hat das kürzlich in einer sehr inhaltsreichen Arbeit getan, auf die noch öfter verwiesen werden muß (Fig. 11). Die auffällige Tatsache, daß mit steigender Schlagweite die

[1]) H. Thoma u. L. Heer beschrieben kürzlich eine stromstarke Glimmentladung bei Atmosphärendruck (ZS. f. techn. Phys. **13**, 464, 1932), die sie als eine „neue Entladungsform" bezeichnen. Die dort geschilderte Entladungsform ist wohl im Prinzip nicht neu, sondern es dürfte sich um diesen Büschellichtbogen handeln.

[2]) Man beachte, daß die Parameter p und d, die sich normalerweise in den Zündspannungskurven gleichberechtigt vertreten, so daß es nur auf ihr Produkt $p \cdot d$ ankommt, jetzt ungleichwertig werden. Für die Verzerrung des elektrostatischen Feldes kommt es in besonderem Maße auf d an.

[3]) W. Holzer, ZS. f. Phys. **77**, 676, 1932.

Durchbruchszeiten einem konstanten Wert zustreben, wird aus unseren Überlegungen verständlich: Glimm- und Büschelentladung, für kleine Elektrodenabstände allein für die Überbrückungszeit maßgebend, entwickeln sich relativ langsam. Tritt Temperaturionisation hinzu und damit steigende Inhomogenität und Überspannung, so wird das Tempo des Durchschlages so stürmisch, daß eine Verlängerung des Elektrodenabstandes in der Durchschlagszeit kaum noch bemerkt wird gegenüber der Ausbildungszeit der Vorprozesse.

Verfolgt man den Spannungsabfall beim Durchbruch zeitlich mit dem Kathodenstrahl-Oszillographen, so zeigt sich unter gewissen Bedingungen

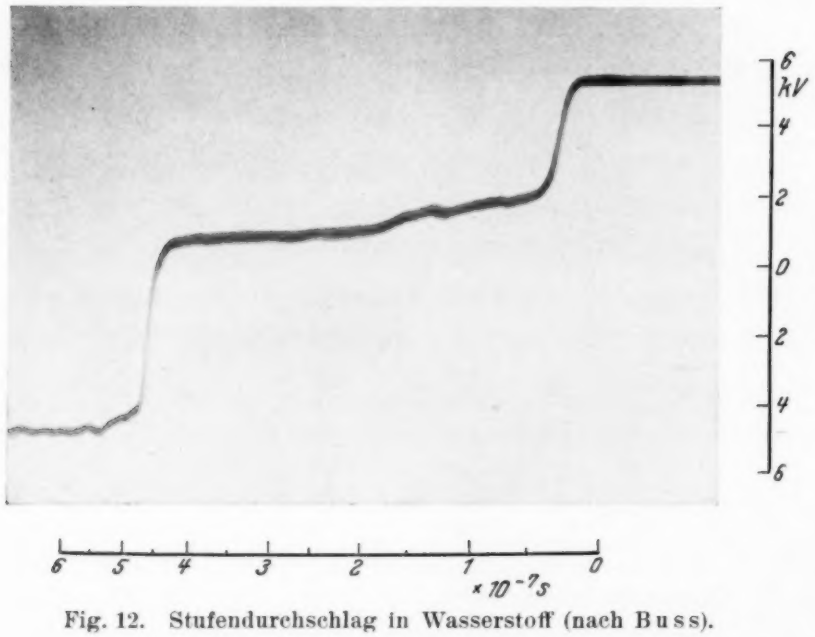


Fig. 12. Stufendurchschlag in Wasserstoff (nach Buss).

ein *stufenweiser Zusammenbruch*. Buss[1]) beobachtet im homogenen Felde bei kurzen Schlagweiten *eine* Stufe, deren Länge mit abnehmendem Druck stark ansteigt, bei konstantem Druck oft verschieden groß ausfällt und in Wasserstoff auch schon bei hohen Drucken beträchtlich ist (Fig. 12). Hier ist offenbar die Glimmentladung der erste Abschnitt, der dann durch gemeinsame Wirkung von Temperaturionisation und Glühelektronen in den Lichtbogenfunken umschlägt. Daher wirkt die besonders gute Kühlung, die Wasserstoff bietet, verlängernd auf die Stufe ein. — Krug[2]) erhält bei inhomogenem Ausgangsfeld Kugel—Platte *zwei*, mit Spitze—Platte *mehrere* ausgeprägte Stufen. Nach unseren Anschauungen muß das so sein; *unter geeigneten Bedingungen sollten die vier Stufen*: *Anfangsspannung*,

[1]) H. Buss, Arch. f. Elektrot. **22**, 266, 1932.
[2]) W. Krug, ZS. f. techn. Phys. **13**, 377, 1932.

Übergang zur Büschelentladung, Übergang zur Temperaturionisation im Gasraum und Thermionenemission aus der Kathode nacheinander sichtbar werden. Dabei sollten die Übergangseinsätze eine statistische Streuung aufweisen, wie es ja auch beobachtet wird, es sollten außerdem, von Zufälligkeiten abhängig, anomale Funkendurchbrüche vorkommen. Dahin gehört z. B. die Möglichkeit, daß an submikroskopischen Spitzen der Kathode während der Feldkontraktion kalte Elektronenemission einsetzt und so von der Kathode aus ein negativer Funkendurchbruch beginnt, dahin gehören auch die Beobachtungen von der „Raumladungszündung“[1]:

Die *optische Untersuchung der Funkenzündung,* bei der mittels Kernzelle einzelne Zeitabschnitte eines Funkenüberschlags ausgeblendet[2]) oder ein nicht völlig ausgebildeter Funkenvorgang, ein unterdrückter Durchbruch[3]), photographiert werden, zieht ihre Rückschlüsse auf den Funkenmechanismus aus Beobachtung der Lichterregung. In der Literatur ist ein Meinungsstreit darüber entstanden, ob ein Funke von der Anode oder der Kathode aus vorwachse. Dieser Streit wird gegenstandslos, wenn man die zugrunde liegenden Beobachtungen richtig interpretiert: *Die Stoßionisation im Gase wird hervorgerufen durch Elektronen; vom Standpunkt eines Elektrons aus verläuft ein Durchschlag also immer in Richtung Kathode → Anode.* Zündet man im homogenen Felde ohne Überspannung, so stammt nach der Townsendschen Zündbedingung das die Stoßionisation einleitende Primärelektron aus der Kathode, seine Stoßionisationslawine erreicht maximale Höhe an der Anode. Käme diese, da natürlich Anregungsstöße neben ionisierenden einhergehen, zur Beobachtung, so würde ein von der Kathode aus einsetzendes, zur Anode hin stärker werdendes Leuchten gesehen. Dieses entgeht als zu schwach der Beobachtung. Nachfolgende Elektronenlawinen verstärken die positiven Raumladungen nach der Anode zu, richten das Feld also steiler auf nach der Kathode zu. Optisch sichtbar wird dadurch ein Leuchten zuerst vor der Anode, weil hier die Elektronendichten am größten sind und durch das geschwächte Feld die Bedingungen am günstigsten, daß sich die Elektronen in Anregungsstößen totlaufen. *Vom Standpunkt dieser Lichterscheinung aus, wie auch vom Standpunkt der Höhe der positiven Raumladung, wandert also der Durchschlag normalerweise in Richtung Anode → Kathode.* Das wird auch optisch üblicherweise

---

[1]) W. Holzer, l. c. S. 681.

[2]) L. v. Hamos, Ann. d. Phys. **7**, 857, 1930; F. G. Dunnington, Phys. Rev. **38**, 1535, 1931.

[3]) I. J. Torok, Journ. Amer. Inst. Electr. Ing. **47**, 177, 1928; W. Holzer, l. c.

beobachtet mit zwei aufeinanderfolgenden Stadien, einem lichtschwächeren breiten und diffusen, das dem Glimm- und Büschelstadium entsprechen muß, und einem aus der Anode nachwachsenden sehr hellen und schlauchartig konzentrierten, das der Temperaturionisation angehört. Holzer[1]) hat in schönen Aufnahmen (Fig. 13) diese Entwicklung festgehalten und schon im Anschluß an Slepian[2]), der zuerst auf die Wichtigkeit der Temperaturionisation für den Funkendurchbruch hinwies, richtig gedeutet. Allerdings ist es keineswegs notwendig, wie aus unseren ganzen früheren Überlegungen hervorgeht, daß die Temperaturionisation erst einsetzt nach endgültiger Ausbildung der vorhergehenden Entladungsform. Das zeigen

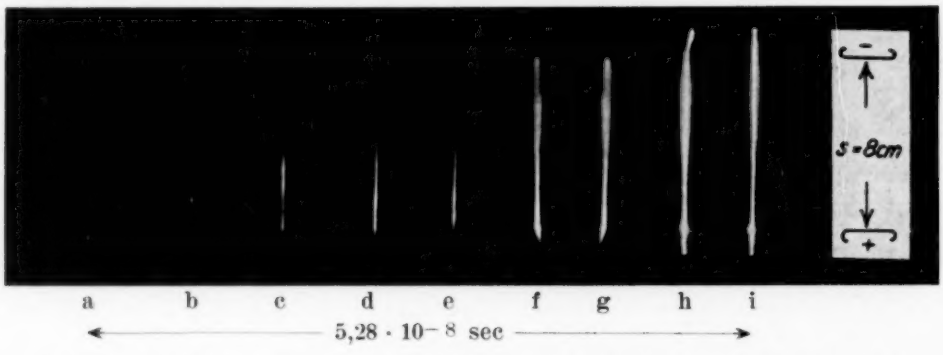


Fig. 13. Die Entwicklung eines Funkens im gleichförmigen Felde bei Stoß (nach Holzer).

schon die Bilder (Fig. 13) selbst in ihrer Lichtverteilung, das zeigen noch deutlicher die von Holzer u. a. beobachteten Fälle anomaler Zündung. Wenn die Büschelentladung in einzelnen Ästen zur Kathode vorgreift, kann die in eine solche Spitze hineinfahrende Elektronenlawine bei der hohen Überspannung dank der Feldinhomogenität und Feldkonzentration eine Höhe erreichen, die bis zur Temperaturionisation führt. Optisch muß man dann einen doppellanzettförmig geformten Lichtansatz im Entladungsraum erblicken, spitz zur Kathode hin, weil die Elektronenlawine von dort her anwuchs, spitz zur Anode hin, weil die hinterlassene positive Raumladung den Elektronen ihr Feld anodenwärts weitgehend entzogen hat und sich so die Energie der Elektronen schnell erschöpft, die Temperaturionisation sich entsprechend auf einen kurzen Teil des Raumladungsfadens vorerst beschränkt. *In diesem Fall der „Raumladungszündung" würde optisch also die Funkenzündung im Raume beginnen und dann nach Anode und Kathode gleichzeitig fortschreiten,* ohne daß sich nach unserer Auffassung der Durchschlagsmechanismus prinzipiell geändert hat. Für diese

[1]) W. Holzer, l. c.
[2]) J. Slepian, Electr. World **91**, 761, 1928.

Ansicht spricht auch die Beobachtung von Holzer (Fig. 14), daß sich die Lage der Zündstelle bei Raumladungszündung im homogenen Primärfeld mit wachsender Schlagweite systematisch in Richtung Anode verlagert. Das muß so sein, wenn es von einer bestimmten Höhe der Spannung zwischen Büschelastende und Kathode ab mit großer Wahrscheinlichkeit zur Temperaturionisation kommt. — *Endlich kann die optisch sichtbare Zündung auch von der Kathode ausgehen, wenn an ihr ein einzelner Punkt zur besonders ergiebigen Elektronenquelle wird.*

§ 7. Funkentypen. Von dem jetzt gewonnenen Standpunkt aus kann man versuchen, aus dem optischen Anblick eines Funkens etwas über

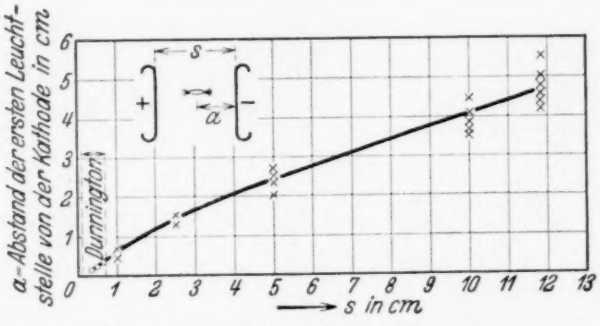


Fig. 14. Lage der Zündungszelle bei Raumladungszündung im gleichförmigen Felde (nach Holzer).

seine Entstehungsgeschichte auszusagen und damit durch Analyse der Funkenstruktur einen neuen Zugang in die Physik der Entladungsvorgänge zu gewinnen. Es seien im folgenden einige typische Fälle gezeigt[1]):

Nach unseren Überlegungen muß es einen *rein positiven und einen rein negativen Funken* geben können, nämlich dann, wenn man aus der positiven bzw. negativen Büschelentladung sich den Funken ungestört durch die Entladung der Gegenelektrode entwickeln läßt. Um diese unipolaren Funken zu erhalten und ihren Charakter zu beweisen, wurde einer kleinen Metallelektrode (Spitze oder Kugel) eine große Halbleiterplatte aus Speckstein gegenübergestellt, auf deren Rückseite eine kleinere Metallscheibe aufgeklebt und mit dem Gegenpol der Influenzmaschine verbunden war. Der Funke entwickelt sich jetzt nur von der Metallelektrode aus, schlägt auf den Halbleiter hinüber, und von seiner Auftreffstelle spritzen Gleitfunken nach allen Seiten über die Oberfläche des Steines hin, um Spannungsausgleich mit der Rückelektrode zu suchen. Auf diese Weise stehen nebeneinander der Funke im Raum und die zugehörigen Gleitfunken

[1]) Ausführlicher wird über Funkenstruktur und Funkengesetze an anderer Stelle berichtet werden.

auf der Oberfläche, deren Polaritätskriterien aus § 5 bekannt sind. — In Fig. 15 sind zwei positive Funken wiedergegeben; beide haben den *unruhig geschlängelten Stamm*, wie er entstehen muß, wenn dem Funkenkopf durch auf ihn zulaufende Elektronenlawinen der Weg in Zufallsrichtung nach vorwärts gebahnt wird. Beim Auftreffen auf die Halbleiterplatte ist der eine Funke in schönen positiven Gleitästen (vgl. Fig. 8) auseinandergefahren, der andere hat in der Hauptsache *einen* Überschlagsweg zur Rückelektrode gefunden. In der Literatur ist diese Art Funken als „Zickzacktyp" bekannt; entsprechend sei *der rein positive Funke als „positiver Zickzackfunke" be-*

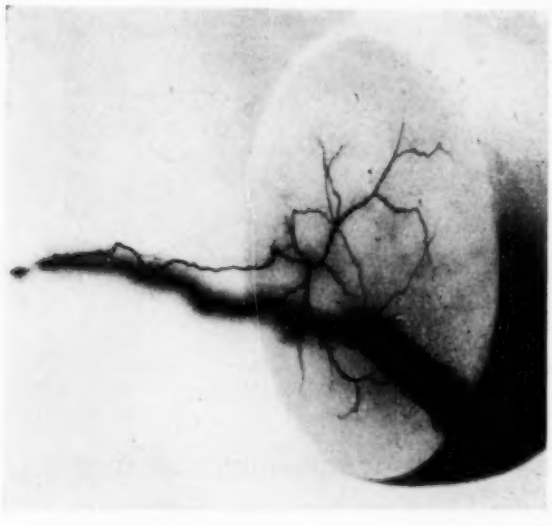


Abb. 15.
Zwei positive Funken mit anschließenden Gleitfunken.

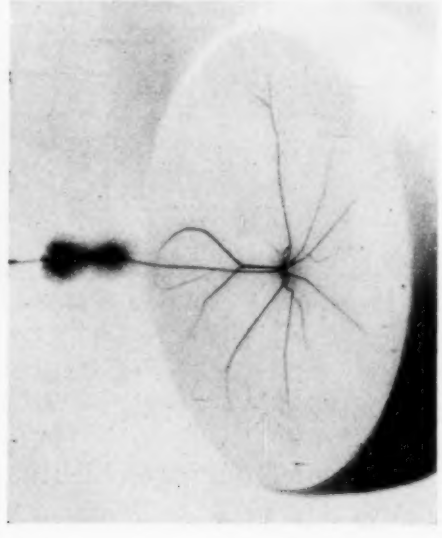


Fig. 16.
Negativer Funken mit anschließenden Gleitfunken.

zeichnet[1]). — Fig. 16 zeigt im Gegensatz dazu den rein negativen Funkentyp, einen *ganz glatten Stamm*, der in glatten Gleitfunkenästen auseinanderfährt wie in Fig. 9c. Wieder ist die Struktur aus der Vorgeschichte verständlich: Der Funkenkopf schießt Elektronen vorwärts in Richtung steilsten Feldabfalls und wählt damit diese Richtung als Weg. Der *rein negative Funke sei daher als „negativer glatter Funke" gekennzeichnet.*

Ersetzt man die Halbleiterplatte durch eine große Metallscheibe mit gegen Feldverzerrung korrigiertem Randprofil, stellt ihr die alte Metallspitze oder Kugel gegenüber und nimmt Funkenüberschläge als Funktion des Abstandes auf, so zeigt sich: Bei kleinen Abständen erhält man „Zick-

[1]) In der Arbeit von W. Holzer findet sich eine sehr schöne Aufnahme von der zeitlichen Entstehung dieses Funkentypus aus positiven Vorentladungen.

zackfunken" und „glatten Funken", wie die Polarität es vorschreibt. Mit steigender Elektrodenentfernung jedoch wird der negative glatte Funke durch den positiven Zickzackfunken verdrängt, der Überschlag also immer durch die positive Büschelentladung vorbereitet (Fig. 17). Das ist nach

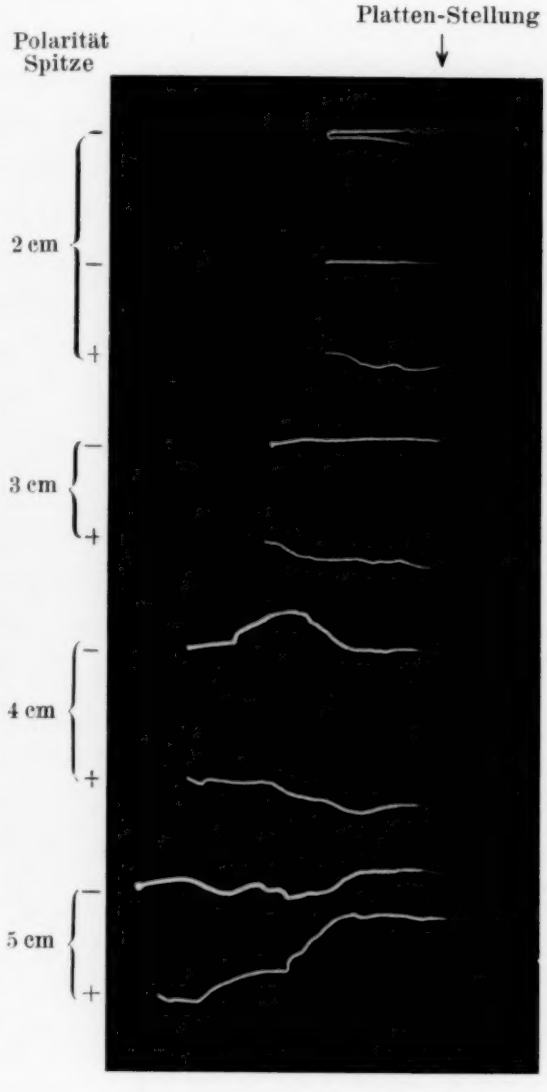


Fig. 17.
Funken in der Anordnung: Spitze gegen große Plattenelektrode (Abstände 2, 3, 4, 5 cm).



Fig. 18.
Drei-Teile-Funke in Chloroformdampf (nach Terada, Nakaya und Jamamoto).

unseren früheren Überlegungen klar (siehe schon § 2): Die positive Büschelentladung und der positive Funke haben die Vortriebstendenz durch die positive Raumladung, die negativen Entladungsteile die Hemmung und entsprechend langsamere Entwicklung. So kommt es schon trotz sehr asymmetrischer Elektrodenanordnung zu positiven Funkendurchbrüchen.

Durch Änderung der Elektrodenanordnung, der Kapazität, der Leitungsführung, der Gasart und des Gasdrucks kann man eine unglaublich mannigfaltige Abwandlung der Funkenformen erzielen, indem man wie in Fig. 17, die Entwicklungsbedingungen der Vorentladungen ändert und damit allerlei *Übergangstypen* schafft zwischen der rein positiven und rein negativen Funkenentladung[1]). Auf einen besonders charakteristischen Fall sei noch kurz verwiesen: Hemmt man das Vordringen der positiven Büschelentladung, z. B. indem man nur geringe Stromstärken für sie zur Verfügung stellt oder alle im schwächeren Außenfeld befindlichen Elektronen durch elektronegative Gase festlegt, so wächst aus der Anode ein relativ glatter Funkenstamm hervor. Aus der Kathode hat sich inzwischen ebenfalls ein glattes Funkenstück entwickelt, es stehen sich also zwei vorgeschobene Funkenspitzen gegenüber; die ein endgültiger Temperaturionisationskanal überbrückt. Man erhält einen *„Drei-Teile-Funken"* ("three-part-spark"), wie er besonders schön in einer japanischen Arbeit in Chloroformdampf gezeigt wurde (Fig. 18)[2]).

§ 8. Der elektrische Durchschlag in Gasen, Flüssigkeiten und festen Isolatoren. Kontinuierliche Glimmentladung (Spitzenentladung), Übergang zur Büschelentladung durch Raumladungskontraktion, Übergang zum Funken bzw. Büschellichtbogen durch Temperaturionisation — das ist nach der vorstehenden Darstellung die Hauptentwicklungslinie des elektrischen Durchschlags in Gasen. Die Elektronen sind die primären Träger der kinetischen Energie, die sich in Stoßionisation und Temperaturerhöhung umsetzt; die positiven Ionen bedingen durch ihre Raumladungswirkung die Feldverzerrung, die der einzelnen Entladungserscheinung ihre charakteristische Form verleiht. Von Gasart und Gasdruck endlich hängt es ab, wieviel von der durchfallenen Spannung ein Elektron in Anregungsstößen verliert und wie stark die Raumladungswirkung geschwächt wird durch Anlagerung langsamer Elektronen an Gasmoleküle.

Was ändert sich an diesen Grundlagen beim Übergang vom Gas zur Flüssigkeit, von der Flüssigkeit zum festen Körper? Offenbar nichts ganz Entscheidendes im Aufbau der Entladung, denn man hat Lichtenbergsche

---

[1]) Es sei hier besonders auf das reiche Bilder- und Beobachtungsmaterial über „lange" Funken hingewiesen, das die japanischen Autoren T. Terada, U. Nakaya u. R. Jamamoto in den Scientific Papers of the Institute of physical and chemical Research veröffentlicht haben. Die Versuche werden sich wohl alle nach den Überlegungen unserer Arbeit deuten lassen.

[2]) T. Terada, U. Nakaya u. R. Jamamoto, Scient. Papers Inst. Phys. and Chem. Res. Tokyo **13**, 207, 1930.

Figuren und Büschelentladungen in Flüssigkeiten wie in Gasen (Fig. 19)[1]), man findet positive Raumladungsfäden in Kristallen und Gläsern (Fig. 20)[2]). *Der Typ des elektrischen Durchschlags bleibt, aber es ändern sich die Bewegungsgesetze der Elektronen.* Das zeigt schon ein Vergleich der Durchbruchsfeldstärken: In Luft von Atmosphärendruck im homogenen Felde



Fig. 19. Teilausschnitt aus einer positiven Lichtenbergfigur in Benzol. (Vergrößerung 4 fach.)



Fig. 20. Stereo-Aufnahme positiver Raumladungsfäden in NaCl.

beträgt die Durchbruchsfeldstärke etwa 30 kV/cm, also 1,5 Volt etwa entfallen auf die mittlere freie Weglänge der Elektronen. In Flüssigkeiten[3])

[1]) Fig. 19 zeigt eine positive Figur in Benzol (Ausschnitt etwa vierfache Vergrößerung). Diese in Flüssigkeiten bzw. unter sehr hohen Drucken entstehenden Figuren sind nicht mit den Lichtenbergschen Primärfiguren (Fig. 3 und 4) in Parallele zu stellen, sondern mit den Gleitfunkenfiguren in Fig. 8. Die enge Packung der Moleküle führt bei kräftigem Einsatz der Stoßionisation sofort zu so hohen Raumladungsdichten, daß ein funkenartiges Stadium ausschließt. Näheres wird darüber an anderer Stelle berichtet.

[2]) A. v. Hippel, Z. f. Phys. **67**, 707; **68**, 309, 1931; **75**, 145, 1932.

[3]) A. Nikuradse, ZS. f. Phys. **77**, 216, 1932.

und festen Körpern[1]) erreicht die Durchbruchsfeldstärke die Größenordnung 10^6 Volt/cm [2]), die Atomabstände sind jedoch um etwa drei Zehnerpotenzen gesunken und nur noch einige Hundertstel bis zehntel Volt entfallen auf die entsprechenden Elektronenwege[3]).

Dadurch erhalten die *Verluste*, welche die im elektrischen Felde beschleunigten Elektronen beim Zusammenstoß mit den Molekülen erleiden, einen anderen Charakter. Nicht mehr die Anregung von Elektronensprüngen scheint, wie im Gaszustand, ihre entscheidende Quelle zu sein, sondern die Anregung von Molekülschwingungen in Flüssigkeiten, von Gitterschwingungen in Kristallen. In der Größenordnung dieser Schwingungsquanten liegt der Energiezuwachs eines Elektrons pro Atomabstand, entsprechend ist die Anregungswahrscheinlichkeit eine sehr hohe, falls der Übergang vom Kraftfeld eines Moleküls in das des Nachbarn für das Elektron schon eine Art Zusammenstoß bedeutet[4]). Umgekehrt scheint verständlich, daß die Anregung von Elektronensprüngen in ihrer Bedeutung zurücktritt, weil die Ionisierungsspannung der Moleküle in festem und flüssigem Zustand stark erniedrigt wird. Dadurch fällt ein Teil der Anregungsniveaus fort, und aus den anderen kann eine völlige Abtrennung des Elektrons durch Schwankungen des inneren Potentials leichter ermöglicht werden.

Die Verhältnisse für Kristalle sind in einer früheren Arbeit des Verfassers näher überlegt worden[5]). Die dort mitgeteilten Messungen deuten

---

[1]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **67**, 707; **68**, 309, 1931; **75**, 145, 1932.

[2]) Diese hohen, für das Isolatormaterial charakteristischen Durchbruchsfeldstärken — im Gegensatz zu den gewöhnlich in der Technik gemessenen niederen Werten — werden nur erreicht bei völliger Vermeidung von Feldinhomogenitäten. Solche brauchen nicht primär durch die Elektrodenanordnung gegeben zu sein, sondern entwickeln sich eventuell erst im Felde durch Entmischungsvorgänge in Flüssigkeiten, durch Dendritbildung und Raumladungsaufbau, vor allem aber durch das Einsetzen von Randentladungen mit ihrer Spitzenwirkung. Der Verfasser hat auf diese Einflüsse vielfach in seinen früheren Arbeiten hingewiesen (siehe z. B. auch ZS. f. Phys. **77**, 277, 1932).

[3]) Die hohen Feldstärken sind der Nachlieferung der Elektronen durch „kalte Emission" aus den Elektroden besonders günstig, die kleinen Spannungsabfälle pro Atomabstand der Elektronenanlagerung. Als Sekundäreinflüsse zu beachten sind endlich noch die chemischen Umwandlungen im Isolator unter dem Einfluß von Vorentladungen und die Anreicherung von Verunreinigungen in der Nachbarschaft der Elektroden.

[4]) Der Energieübertrag erfolgt dabei nicht nach Energie- und Impulssatz auf das Molekül, sondern nichtklassisch durch Kopplung über das Elektronensystem des Stoßpartners. Daß ein freies Elektron im Kristall praktisch mit jedem Atom beim Vorbeilaufen zusammenstößt, scheint aus den Richtungsbeobachtungen des Verfassers zu folgen (s. ZS. f. Phys. **75**, 148, 1932).

[5]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **75**, l. c.

für Alkalihalogenide auf einen quantitativen Zusammenhang zwischen Debyefrequenz und Durchbruchsfeldstärke hin, wie man ihn bei einer entscheidenden Bedeutung der Gitterschwingungen für die Elektronenverluste erwarten würde. Die Versuche zeigen weiter, daß für die Elektronenwanderung in Kristallen *Richtungsgesetze* maßgebend sind, die sich aus der Gitterstruktur ableiten. — Man wird ein erheblich größeres experimentelles Material abwarten müssen, ehe man die Bewegungsgesetze beschleunigter Elektronen in Isolatoren mit Sicherheit deuten kann. Aber die bisher vorliegenden Erfahrungen zeigen schon, daß dieser „elektrische" Durchschlag nur ein Teilproblem ist, das sich voll einordnet in einen großen Gesamtrahmen — in die Entwicklungsgeschichte des elektrischen Funkens und seiner Vorentladungen[1]).

Für die Anfertigung der Lichtenbergschen Figuren möchte der Verfasser Herrn Dr. Dames herzlich danken.

Göttingen, II. Physikal. Institut der Universität, 31. Oktober 1932.

---

[1]) Etwas abseits hiervon steht der *Wärmedurchschlag*, den K. W. Wagner (Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **19**, 252, 1922) als wichtigen Durchschlagstyp nachwies und Inge, Walther und Semenoff (Die physikalischen Grundlagen der elementaren Festigkeitslehre. Berlin, Springer, 1928) eingehend untersuchten. Hier wird die elektrolytische Stromleitung für die Wärmeentwicklung im Isolator maßgebend und führt zur Bildung eines Schmelzkanals. Entsprechend wird man in flüssigen Isolatoren bei überwiegender Ionenleitfähigkeit zur Bildung eines Dampfkanals mit anschließendem Gasdurchschlag kommen. Diese Art Durchschlagstyp ähnelt der Einleitung der Temperaturionisation in Gasen mit anschließendem Funkendurchschlag, nur sind die Bildungszeiten viel länger, weil zuerst nur die Ionen kinetische Energie aus dem Feld übernehmen.

Zur Theorie der thermoelektrischen Effekte bei tiefen Temperaturen.

Von **Wolfgang Kroll,** zurzeit in Leipzig.

(Eingegangen am 13. November 1932.)

Es wird die Thermokraft für tiefe Temperaturen nach der Theorie von Bloch und Nordheim gerechnet.

Eine Theorie der thermoelektrischen Effekte bei tiefen Temperaturen müßte strenggenommen die Ansätze von Peierls[1]) benutzen, die die Tatsache berücksichtigen, daß durch die Wechselwirkung zwischen elastischen Wellen und Elektronen die Verteilungsfunktion der elastischen Wellen gegenüber der Gleichgewichtsverteilung geändert wird. Es erscheint uns aber aussichtslos, die Lösung der statistischen Fundamentalgleichung aus den recht komplizierten Gleichungen von Peierls erhalten zu wollen. Wir müssen uns daher in dieser Arbeit auf die einfacheren Ansätze von Bloch[2]) und Nordheim[3]) beschränken und möchten vermuten, daß die wesentlichen Züge auch in einer strengeren Theorie erhalten bleiben. Um zu einem Ausdruck für die Thermokraft zu gelangen, brauchen wir eine Lösung der statistischen Fundamentalgleichung bis zu Gliedern der Größenordnung $\left(\frac{k\Theta}{E_0}\right)^2$, wo Θ die Debyetemperatur und E_0 die Energie der Fermiabfallstelle.

Die gesuchte Verteilungsfunktion ist $f = f_0 + f_1$. f_0 ist die Fermiverteilung $f_0 = \dfrac{1}{1 + \dfrac{1}{A} e^{\frac{E}{kT}}}$ mit $A = e^{\frac{E_0}{kT}}$. Ferner ist $f_1 = -k_x \dfrac{\partial f_0}{\partial E} \mathfrak{M}$, worin $\mathfrak{M}$ aus der Gleichung von Bloch und Nordheim

$$\left.\begin{aligned} &\left(-eF + kT\frac{\partial \lg A}{\partial x}\right)E^{3/2} + \frac{E^{5/2}}{T}\frac{\partial T}{\partial x} \\ &= C\int_{-\Theta/T}^{+\Theta/T}\left\{E\mathfrak{M}(\varepsilon) - \mathfrak{M}(\varepsilon - z)\left(E - \frac{kT}{2}z - ak^2T^2z^2\right)\right|\frac{1+e^{-\varepsilon}}{1+e^{-\varepsilon+z}}\frac{z^2|H|^2\,dz}{|1-e^{-z}|}\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

[1]) R. Peierls, Ann. d. Phys. (5) **4**, 121, 1930.
[2]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1929.
[3]) L. Nordheim, Ann. d. Phys. (5) **9**, 607, 1931.

zu bestimmen ist. Hierin ist die Energie als Funktion der Quantenzahlen $E_{kx,ky,kz} = \omega\,(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \omega k^2$ angenommen. Ferner ist $\varepsilon = \dfrac{E - E_0}{k\,T}$, x die Koordinate in der Richtung des elektrischen Feldes F, $a = \dfrac{K^2\,\omega}{2\,h^2\,c^2}$ mit K als Kantenlänge des kubischen Kristalls und c als Schallgeschwindigkeit. Die Konstante C ist für uns belanglos.

Die Lösung von (1) ist eine Summe von zwei Ausdrücken entsprechend den beiden Termen der linken Seite von (1). Wir lösen daher die Gleichung

$$B\,E^n = \int_{-\vartheta/T}^{+\vartheta/T} \Big\{ E\,\mathfrak{N}_n(\varepsilon) - \mathfrak{N}_n(\varepsilon - z)\Big(E - \frac{k\,T}{2}\,z + a\,k^2\,T^2\,z^2\Big)\Big\}\,\frac{1 + e^{-\varepsilon}}{1 + e^{-\varepsilon+z}}\,\frac{z^2\,|H|^2\,\mathrm{d}\,z}{|1 - e^{-z}|}. \qquad (2)$$

Darin ist $\mathfrak{M} = \mathfrak{N}_{3/2} + \mathfrak{N}_{5/2}$. B hat die Werte

$$\frac{1}{C}\Big(-eF + k\,T\,\frac{\partial \lg A}{\partial x}\Big) \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{C}\,\frac{1}{T}\,\frac{\partial T}{\partial x}.$$

Zur Lösung von (2) formen wir die Integralgleichung in ein unendliches System linearer Gleichungen um. Dazu multiplizieren wir (2) mit $\dfrac{\varepsilon^m}{(1 + e^{\varepsilon})\,(1 + e^{-\varepsilon})}$, wo m alle ganzen Werte von 0 an annehmen soll, und integrieren über ε. Beachten wir dabei die Beziehung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\,\varepsilon}{1 + e^{\varepsilon}} \int_{-\vartheta/T}^{+\vartheta/T} \{F(\varepsilon) - F(\varepsilon - z)\}\,\frac{z^2\,|H|^2\,\mathrm{d}\,z}{(1 + e^{-\varepsilon+z})\,(1 + e^{\varepsilon})} = 0, \qquad (3)$$

die für alle $F(\varepsilon)$ Geltung hat, solange $|H|^2$ eine gerade Funktion von z ist, so folgt:

$$B \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon^m\,E^n\,\mathrm{d}\,\varepsilon}{1 + e^{\varepsilon})\,(1 + e^{-\varepsilon})}$$

$$= \int_0^{\vartheta/T} \frac{z^2\,|H|^2\,\mathrm{d}\,z}{e^z - 1} \int_{-\infty}^{+\infty} \Big\{ \Big[(\varepsilon+z)^m\,a\,k^2\,T^2 z^2 + E_0\big(\varepsilon^m - (\varepsilon+z)^m\big)\Big]\,\big(\mathfrak{N}_n(\varepsilon) + (-1)^m\,\mathfrak{N}_n(-\varepsilon)\big)$$

$$- \Big[(\varepsilon+z)^m\,\frac{k\,T}{2}\,z - \varepsilon\,k\,T\,\big(\varepsilon^m - (\varepsilon+z)^m\big)\Big]\,\big(\mathfrak{N}_n(\varepsilon) - (-1)^m\,\mathfrak{N}_n(-\varepsilon)\big)\Big\}\,\frac{\mathrm{d}\,\varepsilon}{(1+e^{\varepsilon})\,(1+e^{-\varepsilon-z})}.$$

Bloch konnte zeigen, daß bei tiefen Temperaturen $\mathfrak{M}(\varepsilon) = \text{const}$ eine gute Lösung von (1) ist, die zur Bestimmung der Leitfähigkeit ausreicht. Wir versuchen daher für $\mathfrak{N}_n$ den Ansatz:

$$\mathfrak{N}_n = c_0^{(n)} + c_1^{(n)}\,\varepsilon + c_2^{(n)}\,\varepsilon^2 + \cdots.$$

Für die Koeffizienten $c_\nu^{(n)}$ erhalten wir dann die Gleichungen:

$$B\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\varepsilon^{2\mu}E^n\,\mathrm{d}\varepsilon}{(1+e^{\varepsilon})(1+e^{-\varepsilon})}=2\int_0^{\vartheta/T}\frac{z^2|H|^2\,\mathrm{d}z}{e^z-1}\int_{-\infty}^{+\infty}\Big\{\Big[(\varepsilon+z)^{2\mu}ak^2T^2z^2+E_0\big(\varepsilon^{2\mu}-(\varepsilon+z)^{2\mu}\big)\Big]\big(c_0^{(n)}+c_2^{(n)}\varepsilon^2+c_4^{(n)}\varepsilon^4+\cdots\big)$$
$$-\Big[(\varepsilon+z)^{2\mu}\frac{kT}{2}z-\varepsilon kT\big(\varepsilon^{2\mu}-(\varepsilon+z)^{2\mu}\big)\Big]\big(c_1^{(n)}\varepsilon+c_3^{(n)}\varepsilon^3+\cdots\big)\Big\}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{(1+e^{\varepsilon})(1+e^{-\varepsilon-z})}, \tag{4a}$$

$$B\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\varepsilon^{2\mu+1}E^n\,\mathrm{d}\varepsilon}{(1+e^{\varepsilon})(1+e^{-\varepsilon})}=2\int_0^{\vartheta/T}\frac{z^2|H|^2\,\mathrm{d}z}{e^z-1}\int_{-\infty}^{+\infty}\Big\{\Big[(\varepsilon+z)^{2\mu+1}ak^2T^2z^2+E_0\big(\varepsilon^{2\mu+1}-(\varepsilon+z)^{2\mu+1}\big)\Big]\big(c_1^{(n)}\varepsilon+c_3^{(n)}\varepsilon^3+\cdots\big)$$
$$-\Big[(\varepsilon+z)^{2\mu+1}\frac{kT}{2}z-\varepsilon kT\big(\varepsilon^{2\mu+1}-(\varepsilon+z)^{2\mu+1}\big)\Big]\big(c_0^{(n)}+c_2^{(n)}\varepsilon^2+c_4^{(n)}\varepsilon^4+\cdots\big)\Big\}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{(1+e^{\varepsilon})(1+e^{-\varepsilon-z})}. \tag{4b}$$

Das sind unendlich viele lineare Gleichungen für die unendlich vielen $c_\nu^{(n)}$. Wie man sich leicht überzeugt, ist das Koeffizientenschema der $c_\nu^{(n)}$ symmetrisch zur Hauptdiagonale. Wir können es in folgender Weise schreiben:

$k^2T^2a_{11}$	kTa_{12}	$k^2T^2a_{13}$	kTa_{14}	$k^2T^2a_{15}$	...
kTa_{12}	$b_{22}+k^2T^2a_{22}$	kTa_{23}	$b_{24}+k^2T^2a_{24}$	kTa_{25}	...
$k^2T^2a_{13}$	kTa_{23}	$b_{33}+k^2T^2a_{33}$	kTa_{34}	$b_{35}+k^2T^2a_{35}$	...
kTa_{14}	$b_{24}+k^2T^2a_{24}$	kTa_{34}	$b_{44}+k^2T^2a_{44}$	kTa_{45}	...
$k^2T^2a_{15}$	kTa_{25}	$b_{35}+k^2T^2a_{35}$	kTa_{45}	$b_{55}+k^2T^2a_{55}$	...
. . . . .					
. . . . .					

wobei die Größen $a_{\mu\nu}$ und $b_{\mu\nu}$ nicht mehr von T und n abhängen. Ferner gilt die Beziehung, die man leicht einsieht:

$$a_{1,2\mu} = \frac{1}{2E_0} b_{2,2\mu}. \tag{5}$$

Interessieren wir uns nur für das Glied der Lösung mit der niedrigsten Potenz von T, so ersehen wir aus dem Koeffizientenschema sofort, daß wir uns auf c_0 beschränken können. Mit der Abkürzung

$$b_{\nu+1}^{(n)} = B \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon^\nu E^n \, \mathrm{d}\varepsilon}{(1+e^{\varepsilon})(1+e^{-\varepsilon})}$$

erhalten wir mit D als Determinante des Koeffizientenschemas:

$$c_0^{(n)} = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} b_1^{(n)} & kT a_{12} & k^2T^2 a_{13} & kT a_{14} & k^2T^2 a_{15} & \dots \\ b_2^{(n)} & b_{22}+k^2T^2 a_{22} & kT a_{23} & b_{24}+k^2T^2 a_{24} & kT a_{25} & \dots \\ b_3^{(n)} & kT a_{23} & b_{33}+k^2T^2 a_{33} & kT a_{34} & b_{35}+k^2T^2 a_{35} & \dots \\ b_4^{(n)} & b_{24}+k^2T^2 a_{24} & kT a_{34} & b_{44}+k^2T^2 a_{44} & kT a_{45} & \dots \\ b_5^{(n)} & kT_{25} & b_{35}+k^2T^2 a_{35} & kT a_{45} & b_{55}+k^2T^2 a_{55} & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

Die Glieder proportional $b_3^{(n)}$, $b_5^{(n)}$, $b_7^{(n)}$, ... enthalten mindestens einen Koeffizienten kT mehr als das Glied proportional $b_1^{(n)}$. Wir dürfen sie daher weglassen. Dagegen müssen wir die Glieder proportional $b_2^{(n)}$, $b_4^{(n)}$, $b_6^{(n)}$, ... noch mitnehmen, obwohl sie einen Koeffizienten kT mehr enthalten als das Glied proportional b_1. Es bleibt also schließlich:

$$c_0^{(n)} = \frac{1}{D}\left\{ b_1^{(n)} \begin{vmatrix} b_{22} & 0 & b_{24} & 0 & \dots \\ 0 & b_{33} & 0 & b_{35} & \dots \\ b_{24} & 0 & b_{44} & 0 & \dots \\ 0 & b_{35} & 0 & b_{55} & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} - b_2^{(n)} kT \begin{vmatrix} a_{12} & 0 & a_{14} & 0 & \dots \\ 0 & b_{33} & 0 & b_{35} & \dots \\ b_{24} & 0 & b_{44} & 0 & \dots \\ 0 & b_{35} & 0 & b_{55} & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} - b_4^{(n)} kT \begin{vmatrix} a_{12} & 0 & a_{14} & 0 & \dots \\ b_{22} & 0 & b_{24} & 0 & \dots \\ 0 & b_{33} & 0 & b_{35} & \dots \\ 0 & b_{35} & 0 & b_{55} & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} \cdots \right\}$$

Aus Gleichung (5) folgt nun aber, daß die Koeffizienten von b_4, b_6, ... verschwinden müssen, da die betreffenden Determinanten zwei gleichlautende Zeilen haben. Es ist also mit Benutzung von (5):

$$c^{(n)} = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} b_{22} & 0 & b_{24} & 0 & \dots \\ 0 & b_{33} & 0 & b_{35} & \dots \\ b_{24} & 0 & b_{44} & 0 & \dots \\ 0 & b_{35} & 0 & b_{55} & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} \left\{ b_1^{(n)} - \frac{kT}{2E_0} b_2^{(n)} \right\} = \alpha \left(b_1^{(n)} - \frac{kT}{2E_0} b^{(n)} \right),$$

wo α nicht mehr von n abhängt und, wie wir später sehen werden, in dieser Näherung für die Thermokraft herausfällt. Damit wird:

$$\mathfrak{M} = \frac{\alpha}{C}\left\{\left(-eF + kT\,\frac{\partial \lg A}{\partial x}\right)\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{E^{3/2}\,\mathrm{d}\varepsilon}{(1+e^{\varepsilon})(1+e^{-\varepsilon})} - \frac{kT}{2E_0}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\varepsilon E^{3/2}\,\mathrm{d}\varepsilon}{(1+e^{\varepsilon})(1+e^{-\varepsilon})}\right]\right.$$
$$\left. + \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{E^{5/2}\,\mathrm{d}\varepsilon}{(1+e^{\varepsilon})(1+e^{-\varepsilon})} - \frac{kT}{2E_0}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\varepsilon E^{5/2}\,\mathrm{d}\varepsilon}{(1+e^{\varepsilon})(1+e^{-\varepsilon})}\right]\right\}.$$

Um zu der Thermokraft zu gelangen, berechnen wir den elektrischen Strom.

$$i_x = 2e\int v_x f\,\mathrm{d}k_x\,\mathrm{d}k_y\,\mathrm{d}k_z = \frac{4e\omega K}{h}\int k_x f_1\,\mathrm{d}k_x\,\mathrm{d}k_y\,\mathrm{d}k_z$$
$$= -\frac{4e\omega K}{h}\int k_x^2\,\mathfrak{M}\frac{\partial f_0}{\partial E}\,\mathrm{d}k_x\,\mathrm{d}k_y\,\mathrm{d}k_z$$
$$= -\frac{4e\omega K}{h}\int \cos^2\vartheta\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi\int k^4\frac{\partial f_0}{\partial E}\,\mathfrak{M}\,\mathrm{d}k.$$

Setzen wir die Thermokette als stromlos voraus, so haben wir die Gleichung

$$\int k^4\frac{\partial f_0}{\partial E}\,\mathfrak{M}\,\mathrm{d}k = 0$$

oder

$$\int_0^{\infty} E^{3/2}\,\mathfrak{M}\frac{\partial f_0}{\partial E}\,\mathrm{d}E = 0 \tag{6}$$

zu erfüllen. Da unser $\mathfrak{M} = \text{const}$ ist, so geht (6) in $\mathfrak{M} = 0$ über. Mit den bekannten Integralen

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{E^m\,\mathrm{d}\varepsilon}{(1+e^{\varepsilon})(1+e^{-\varepsilon})} = E_0^m + \frac{\pi^2}{6}m(m-1)k^2T^2E_0^{m-2},$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\varepsilon E^m\,\mathrm{d}\varepsilon}{(1+e^{\varepsilon})(1+e^{-\varepsilon})} = \frac{\pi^2}{3}mkTE_0^{m-1},$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\varepsilon^2 E^m\,\mathrm{d}\varepsilon}{(1+e^{\varepsilon})(1+e^{-\varepsilon})} = \frac{\pi^2}{3}E_0^m + \frac{7\pi^4}{30}m(m-1)k^2T^2E_0^{m-2}$$

erhalten wir also:

$$\left(-eF + kT\frac{\partial \lg A}{\partial x}\right)\left(E_0^{3/2} - \frac{\pi^2}{8}k^2T^2E_0^{-1/2}\right) + \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\left(E_0^{5/2} + \frac{\pi^2}{6}\frac{5}{4}k^2T^2E_0^{1/2}\right) = 0,$$

$$F = \frac{1}{e}\left\{kT\frac{\partial \lg A}{\partial x} + \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\frac{E_0^{5/2} + \frac{\pi^2 5}{6\cdot 4}k^2T^2E_0^{1/2}}{E_0^{3/2} - \frac{\pi^2}{8}k^2T^2E_0^{-1/2}}\right\}$$

$$= \frac{1}{e}\left\{kT\frac{\partial \lg A}{\partial x} + \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\left(E_0 + \frac{\pi^2}{3}\frac{k^2T^2}{E_0}\right)\right.$$

Das Thermopotential Φ bekommen wir daraus durch Integration über die Thermokette, die aus zwei Metallen 1 und 2 bestehen möge. Die Lötstellen haben die Temperaturen T_1 und T_2, während die offenen Enden auf der Temperatur T sind.

$$\Phi = -\int_A^B F\,\mathrm{d}x = -\frac{1}{e}\int_A^B \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(kT\lg A)\,\mathrm{d}x - \frac{1}{e}\frac{\pi^2k^2}{3}\cdot\int_A^B \frac{T}{E_0}\frac{\partial T}{\partial x}\,\mathrm{d}x$$

$$= \frac{\pi^2k^2}{3}\left\{\int_{T_1}^{T_2}\frac{T}{E_{0,1}}\,\mathrm{d}T - \int_{T_1}^{T_2}\frac{T}{E_{0,2}}\,\mathrm{d}T\right\}$$

$$\Phi = \frac{\pi^2k^2}{6e}(T_2^2 - T_1^2)\left(\frac{1}{E_{0,1}} - \frac{1}{E_{0,2}}\right). \tag{7}$$

Das ist die Sommerfeldsche[1]) Formel. Außerdem ergibt sich die Beziehung zwischen der Thermokraft bei hohen Temperaturen und der bei niedrigen Temperaturen bei Hinzunahme unseres[2]) Resultates für hohe Temperaturen,

$$\frac{\frac{1}{T}\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}\,T \gg \Theta}{\frac{1}{T}\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}\,T \ll \Theta} = 3, \tag{8}$$

wo ϑ die Temperaturdifferenz der Lötstellen ist.

Wir haben uns bis jetzt auf die Bestimmung des ersten Gliedes einer Entwicklung nach Potenzen von T^2/Θ^2 beschränkt und konnten dieses Glied vollständig bestimmen. Die Berechnung des nächsten Gliedes ist

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.
[2]) W. Kroll, ebenda **77**, 322, 1932.

nur noch näherungsweise möglich. Wir brechen die Entwicklung von $\mathfrak{M}$ nach Potenzen von ε nach dem dritten Gliede ab und bestimmen aus den ersten drei Gleichungen des Gleichungssystems (4) die ersten drei Koeffizienten c_0, c_1, c_2 bis zu Gliedern der Größenordnung T^2/Θ^2. So erhalten wir mit Benutzung der Abkürzung

$$[z^n] = \int_0^{\Theta/T} \frac{z^n |H|^2 \, \mathrm{d}z}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}$$

das Thermopotential

$$\Phi = \frac{\pi^2 k^2}{e} \left\{ \frac{1}{6} (T_2^2 - T_1^2) \left(\frac{1}{E_{0,1}} - \frac{1}{E_{0,2}} \right) + K (T_2^4 - T_1^4) \left(\frac{1}{E_{0,1} \Theta_1^2} - \frac{1}{E_{0,2} \Theta_2^2} \right) \right\}, \qquad (9)$$

wobei

$$K = \frac{\frac{1}{27} [z^7]^2 - \frac{4\pi^2}{135} [z^7] [z^5] + \frac{1057 \pi^4}{2160} [z^5]^2}{2^{1/3} \left(\frac{1}{2} [z^7] [z^5] + 2\pi^2 [z^5]^2 \right)}.$$

Die Temperaturen müssen klein gegen $\Theta/\sqrt{3}$ sein. Für die Fälle, in denen man H als konstant ansehen kann, lassen sich die Integrale $[z^n]$ leicht angeben, wenn man die Integration bis ins Unendliche erstreckt, was bei sehr tiefen Temperaturen erlaubt ist. Der sich auf diese Weise ergebende Wert von K ist

$$K = 1{,}64.$$

Es ist allerdings zu bemerken, daß die höheren Koeffizienten c_3, c_4, ... zu K noch einen merklichen Beitrag liefern können, doch dürfte seine Größenordnung dadurch nicht wesentlich verändert werden.

Leider ist eine Prüfung unserer Formeln (8) und (9) an der Erfahrung nicht möglich, da entsprechende Experimente noch nicht gemacht sind.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Heisenberg danken, in dessen Institut ich arbeiten durfte. Mein besonderer Dank gebührt Herrn Dr. Bloch, der mir bei der Herstellung dieser Arbeit mit Rat und Hilfe zur Seite stand.

Messung des Intensitätsverhältnisses der Bor-Isotope B_{10} und B_{11}.

Von **L. S. Ornstein** und **J. A. Vreeswijk jr.** in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. November 1932.)

Es wurde das Verhältnis der Borisotope an der Linie λ 2497,7 ($^2P_{3/2} - {}^2S_{1/2}$) gemessen und zu $B_{10} : B_{11} = 1 : 4{,}43$ bestimmt, woraus sich für das Atomgewicht 10,816 ergibt. Messungen an anderen Linien waren mit der verwendeten Methode nicht gut ausführbar. — Für den Abstand der Komponenten wurde 0,054 Å gefunden.

Die Bestimmung des Isotopenverhältnisses aus Linienspektren wurde an Bor fortgesetzt[1]). Da von diesem Element das Spektrum im Ultravioletten liegt, konnte das Glasstufengitter nicht benutzt werden, weshalb mit der großen Gitteraufstellung des Instituts gearbeitet wurde[2]). Die Messungen mußten am Resonanzdublett ausgeführt werden, weil die anderen Linien zu schwach sind und zu weit im ultravioletten Teil des Spektrums liegen. Es war also wichtig, dies Dublett absorptionsfrei zu bekommen. Deshalb wurde als Lichtquelle ein Bogen zwischen Elektroden aus unreiner Kohle, die etwas Bor enthielt, benutzt. Dieser ergab das Dublett bei einer Stromstärke von $2^1/_2$ Amp. völlig ohne Selbstabsorption, was durch Messung des Intensitätsverhältnisses des Dubletts festgestellt wurde. Es wurde genaue Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert (1 : 2) gefunden.

Die erhebliche Breite der Borlinien zwang uns, nach Versuchen mit der zweiten Ordnung des Gitters, schließlich zur dritten Ordnung überzugehen, wo das Auflösungsvermögen rund 250000 beträgt. Auf die zu messenden Linien fiel hier aber der Ausläufer einer starken Cyanbande der zweiten Ordnung. Da es nicht gelang, diese mit Hilfe von Filtern oder auf andere Weise zu eliminieren, mußte nach einer anderen Lichtquelle gesucht werden. Schließlich wurde ein Bogen zwischen Kupferelektroden mit Boraxverunreinigung genommen. Dieser wurde bei 440 Volt mit $2^1/_2$ Amp. gebrannt und mittels einer Quarzlinse auf dem Spalt der Gitteraufstellung abgebildet. So war es möglich, die Elektroden, und damit die dort auftretenden Oxydbanden, abzuschirmen. Es war jedoch noch schwach eine Bande vorhanden, die aber die Linie λ 2497,7 des Dubletts frei ließ. Das Ausbleiben von Selbstabsorption wurde in derselben Weise wie oben kontrolliert, und zwar geschah dies in erster Ordnung.

[1]) Siehe auch L. S. Ornstein u. J. A. Vreeswijk jr., ZS. f. Phys. **75**, 109, 1932.

[2]) Beschreibung bei W. C. van Geel, Diss. Utrecht 1928.

Damit die Auflösung durch den Apparat so wirksam wie möglich sei, wurde der engste Spalt, der ohne zu viel Intensitätsverlust verwendet werden kann, berechnet[1]) und die Scharfstellung sehr genau ausgeführt. Eine Expositionszeit von etwa $2^1/_2$ Stunden lieferte eine Gipfelschwärzung der Linie von ungefähr $^1/_2$; dies zeigte sich für die später auszuführende Analyse am vorteilhaftesten. Es wurden mehrere Aufnahmen mit möglichst vergleichbaren Belichtungszeiten gemacht, indem der unruhig brennende Bogen fortwährend auf den Spalt gehalten wurde.

Beim Photometrieren der Platten wurde eine Linie in beiden Richtungen durchgemessen; es stellte sich aber heraus, daß dabei die Linienform unverändert blieb. Immer wurden beide Linien des Dubletts photometriert (obwohl die kürzerwellige gestört war!), um später Wellenlängenmessungen machen zu können.

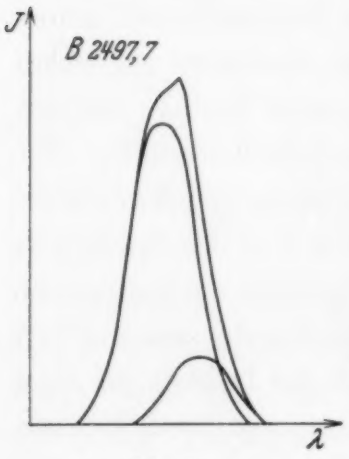


Fig. 1.

Die vergrößerten Photogramme wurden mittels Schwärzungskurven auf Intensität umgezeichnet und die erhaltenen asymmetrischen Kurven analysiert. Bei der Analyse wurde die Gleichförmigkeit der beiden Komponenten vorausgesetzt. Das mittlere Verhältnis der Intensitäten beider Isotopen ergab sich zu: $B_{10} : B_{11} = 1 : 4{,}43$. Dem entspricht ein Atomgewicht von 10,816.

Zur Charakterisierung der Genauigkeit sei gesagt, daß die größte Abweichung 1 : 4,37 ergab und damit ein Atomgewicht von 10,814. Die dritte Dezimale ist also bis auf einige Einheiten sicher.

Wie man aus der Figur sieht, haben die Borlinien eine sehr erhebliche Breite. Diese ist hauptsächlich der Stoßdämpfung (hohe Bogentemperatur, Atmosphärendruck) und der Dopplerverbreiterung (kleines Atomgewicht, hohe Bogentemperatur) zuzuschreiben.

Zum Schluß wurde noch die Isotopenverschiebung durch Vergleich mit dem bekannten Dublettabstand von 0,955 Å gemessen. Wir fanden dafür bei

B 2497,7 . . . . . 0,054 ± 0,003 Å.

Utrecht Physisch Laboratorium der Rijksuniversiteit.

---

[1]) P. H. van Cittert, ZS. f. Phys. **65**, 547, 1930.

Das Kernmoment des Indiums.

Von **D. A. Jackson** in Oxford.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. November 1932.)

Eine frühere Arbeit[1]) über die Struktur der Linien im Bogenspektrum des Indiums führte zu dem Schluß, daß sein Kernmoment den Wert Eins hat. Für dies Ergebnis waren nur zwei Abstandsverhältnisse der beobachteten Struktur der Linie 4511 in Betracht gezogen; es wurde dadurch noch unsicherer, daß es nicht möglich war, alle theoretisch verlangten Komponenten aufzufinden. Es war daher sehr wohl möglich, daß die Linie nicht vollständig aufgelöst worden war; dann durfte aber die Intervallregel nicht angewendet werden, weil eines der Intervalle dann nicht einen wahren Abstand, sondern nur die Entfernung zwischen einer Komponente und der Überlagerung von zwei anderen unaufgelösten Komponenten darstellen würde. Wegen dieser Unsicherheiten wurde die Bestimmung des Wertes für das Kernmoment aus einer sorgfältigen Untersuchung der Intensitäten für die Komponenten der Linie 4101 in Angriff genommen. Diese Linie ist fraglos vollständig aufgelöst und eignet sich sehr gut zu einer Bestimmung des Kernmoments aus den Intensitätsverhältnissen ihrer vier Komponenten. Eine Schätzung der Intensitäten mit dem Auge zeigte, daß das Kernmoment etwa von der Größe $^7/_2$ oder $^9/_2$ sein mußte. Daraufhin wurden die Intensitäten mit einer außerordentlich genauen Methode über große Dampfdruckbereiche der strahlenden Substanz, des Indiumtrichlorids, gemessen. Es zeigte sich, daß die Werte völlig druckunabhängig sind und für alle vier Komponenten in außerordentlich guter Übereinstimmung mit den für ein Kernmoment $^9/_2$ berechneten Werten stehen.

Erregung des Spektrums und Analyse der Feinstruktur. Als Lichtquelle diente ein Entladungsrohr mit Außenelektroden, das mit Helium von etwa 3 mm Druck gefüllt war und etwas Indiumtrichlorid enthielt. Das Rohr wurde durch einen hochfrequenten Schwingungskreis mit der Leistung von $^1/_2$ Kilowatt erregt. Als hochauflösendes Instrument wurde ein reflektierendes Stufengitter verwendet, das auch mit einem Fabry-Perotschen Etalon gekreuzt verwendet wurde, um die Ordnung des Gitters festzustellen und die Prüfung auf Geister zu ermöglichen. Die Aufstellung des Gitters geschah nach der schon ausführlich beschriebenen Anordnung des Verfassers[2]), die in Fig. 1 schematisch dargestellt ist. Die sehr große optische Einfachheit der Anordnung vermindert den Lichtverlust durch Reflexion an optischen Oberflächen auf ein Minimum; infolgedessen liefert diese Anordnung des Stufengitters die größtmögliche Beleuchtungsstärke und

[1]) D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 509, 1930.
[2]) l. c.

ist völlig frei von schleierbildendem Streulicht. Ferner beugt das Stufengitter in vertikaler Richtung (senkrecht zur Brechung durch das Prisma); es ist aus geschmolzenem Quarz hergestellt und in einen luftdichten Kasten eingeschlossen, so daß Temperaturänderungen, solange sie nicht 1° C übersteigen, keine merkliche Linienverbreiterung verursachen. Die Linien 4101, 4511 und 3039 Å sind früher vom Verfasser untersucht worden. Nur bei der Linie 4511 konnten die Abstände der Linien einen Wert für das Kernmoment liefern; es lagen jedoch Gründe dafür vor, anzunehmen, daß diese Linie nicht vollständig aufgelöst war (es konnten nur vier Komponenten beobachtet werden, von denen die eine etwas verbreitert erschien), weil die Dopplerverbreiterung der Komponenten zu groß ist. Es wurde daher beschlossen, den Wert für das Kernmoment durch eine genaue Messung

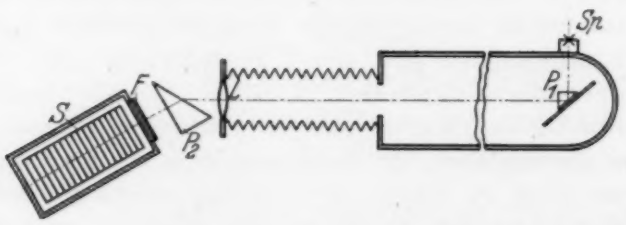


Fig. 1. Jacksonsche Stufengitteraufstellung.
S Stufengitter in luftdichtem Messingkasten. *F* Fenster. P_2 Quarzprisma. *L* Linse. P_1 Reflexionsprisma. *Sp* gekreuzte Spalte.

der Intensitäten für die Komponenten der Linie 4101 zu bestimmen. Diese Linie läßt sich sehr leicht auflösen und alle theoretisch geforderten Komponenten waren auch wirklich beobachtet. Sie eignet sich besonders gut zur Bestimmung des Kernmoments aus Intensitäten. Wir werden später sehen, daß, wenn der Betrag des Intensitätsverhältnisses für die beiden inneren Komponenten auf 5% genau gemessen werden kann, der Wert des Kernmoments mit Sicherheit bestimmbar ist. Deswegen wurde eine Methode entwickelt, die es gestattete, die relativen Intensitäten der Komponenten der Linie 4101 mit der notwendigen Genauigkeit zu messen. Die Linie 4101 wurde mit dem Stufengitterspektrographen (ohne das gekreuzte Etalon) photographiert und auf der photographischen Platte nach einer unten beschriebenen Methode eine Intensitätsskale erzeugt. Die Genauigkeit jeder einzelnen Bestimmung betrug etwa 4 oder 5%; durch die Mittelbildung aus einer großen Zahl von Bestimmungen ließ sich diese Genauigkeit auf das Vierfache steigern.

Methode zur Messung der Intensitäten. Um aus photographischen Aufnahmen von Spektrallinien ihre Intensitäten messen zu können, muß man die Beziehung zwischen der gemessenen Schwärzung des photo-

graphischen Bildes und der Intensität des Lichtes kennen, durch das das Bild entstanden ist. (Unter gewissen Umständen läßt sich dies zwar dadurch vermeiden, daß man einen geeichten Graukeil vor den Spalt des Spektrographen bringt und die Länge der verschiedenen Linien für gleiche Bildschwärzung mißt; das ist aber mit dem sehr kleinen Spalt des Stufengitterspektrographen oder mit Fabry-Perot-Streifen nicht möglich; überdies kann es bei ungleichmäßiger Beleuchtung des Spaltes zu Ungenauigkeiten führen.) Die Beziehung zwischen Schwärzung und Beleuchtungsintensität wurde für jede einzelne verwendete Platte folgendermaßen bestimmt. Ein Spektrograph kleiner Dispersion wurde mit einem V-förmigen Spalt versehen. Dieser war von zwei querliegenden Drähten gekreuzt, von denen sich der eine an der Stelle befand, wo der Spalt genau 0,200 mm und der andere an der Stelle, wo der Spalt genau 1,000 mm breit war. Dann wurde mit diesem Spektrographen eine kontinuierliche Lichtquelle photographiert. Das Ergebnis war ein Spektrogramm von weißem Licht, dessen Intensität sich kontinuierlich von unten nach oben änderte und das zwei Längslinien trug, die den Querdrähten des Spaltes entsprachen. Die für jede beliebige Wellenlänge auf die Platte gelangende Lichtintensität ist der Spaltöffnung proportional (da es sich um kontinuierliche Strahlung handelt), so daß zwischen den beiden Querdrähten die Belichtung von 0,200 bis 1,00 wächst. Der Wert für die Belichtungsintensität ist in jedem Punkt gegeben durch die Gleichung

$$I = I_0 \{0{,}2 + 0{,}8\,(x/y)\},$$

wo I_0 die Intensität an dem Punkt bedeutet, wo die Spaltöffnung 1,00 mm beträgt; x ist der (auf der Platte gemessene) Abstand des Punktes vom Bild des Querdrahtes bei der Spaltbreite 0,200 mm und y der (auf der Platte gemessene) Abstand zwischen den Bildern der beiden Querdrähte. Setzt man also die Platte auf ein Densitometer und stellt auf die gewünschte Wellenlänge ein, so läßt sich die Beziehung zwischen Belichtungsintensität und Schwärzung genau finden. Es zeigte sich, daß über kleinere Gebiete die gegen die Lichtintensität logarithmisch aufgetragene Schwärzung eine Gerade ergab. Die Neigung der Geraden änderte sich mit der Entwicklungsdauer und der Wellenlänge des Lichtes; sie war aber unabhängig von der Belichtungsdauer. Das wurde für Zeiten, die sich fast wie 1 : 100 verhielten, nachgeprüft. Es wurde eine Aufnahme mit einer gegebenen Lichtstärke gemacht; dann wurde an einer anderen Stelle derselben Platte ein zweites Spektrogramm aufgenommen, bei dem die Lichtstärke stark herabgesetzt wurde und die Belichtungsdauer dementsprechend verlängert. Nach der Entwicklung fand sich beim Ausmessen der Platte, daß beide Aufnahmen

dieselbe Beziehung zwischen Schwärzung und Belichtungsintensität ergaben. (Das bedeutet nicht, daß bei einer Verminderung der Belichtungsintensität und einer entsprechenden Verlängerung der Belichtungsdauer dieselbe Schwärzung entsteht; das ist natürlich nicht der Fall; sondern es bedeutet, daß, wenn für eine gegebene Aufnahme zwei verschiedene Belichtungsintensitäten zwei bestimmte Schwärzungen erzeugen und auf einer anderen Aufnahme zwei Belichtungsintensitäten genau dieselben Schwärzungen erzeugen, das Verhältnis der Intensitäten im ersten und zweiten Fall dasselbe ist.)

Dementsprechend wurden Intensitätsbestimmungen für die Feinstrukturkomponenten folgendermaßen angestellt. Auf einen Teil der photographischen Platte wurde eine Spektralaufnahme der Feinstruktur mit dem Stufengitter gemacht; auf einem anderen Teil derselben Platte wurde ein weißes Spektrum mit wie oben beschrieben variierter Intensität aufgenommen (und zwar so, daß die Schwärzungen für die erforderlichen Wellenlängen sämtliche Schwärzungen im Feinstrukturspektrum umfaßten). Dann wurde die Platte entwickelt; dabei wurde durch heftiges Schaukeln der Schale Sorge getragen, daß die Entwicklung überall gleichförmig vor sich ging. Der Schwärzungsverlauf in Abhängigkeit von der Belichtung ließ sich nun für die Platte dadurch bestimmen, daß die durch die bekannten Belichtungsintensitäten hervorgerufenen Schwärzungen mit einem Photometer gemessen wurden; dann konnten durch Schwärzungsmessungen an den Feinstrukturkomponenten ihre relativen Intensitäten unmittelbar aus der Kurve für die betreffende Platte gefunden werden. Wegen der geringen Ausdehnung der Linien in den Feinstrukturspektren mußte ein sehr empfindliches Photometer benutzt werden; die beleuchtete Fläche betrug nur $3 \times 0{,}02\ \text{mm}^2$. Wir benutzten ein Nullinstrument. Ein von einem Spalt ausgehendes paralleles Lichtbündel (die Länge des Spaltes konnte zwischen 0,2 und 3 mm, seine Breite von 0,1 bis 0,01 mm variiert werden) fiel zunächst auf das photographische Bild, dessen Schwärzung gemessen werden sollte, und dann auf eine empfindliche Photozelle; der Photozellenstrom wurde mit einem Lindemannschen Elektrometer gemessen, das über einen hohen Widerstand geerdet war. Der Elektrometerausschlag wurde beobachtet und durch Drehung eines Prismas der Strahl so abgelenkt, daß er durch einen geeichten Graukeil hindurchging. Der wurde so justiert, daß der Elektrometerausschlag derselbe war wie beim Durchgang des Lichtstrahls durch die photographische Platte. So änderte sich der Elektrometerausschlag bei der Wegänderung des Strahles nicht und die Schwärzung des Bildes war gleich der des geeichten Keiles an der Stelle, an der er vom Strahl

durchstoßen wurde. Infolge der sehr hohen Empfindlichkeit des Instruments war es möglich, Intensitäten der sehr schmalen Stufengitterlinien nach dieser Methode auf etwa 3 oder 4% genau zu messen. Es konnten Intensitäten bis zum Verhältnis 3 : 1 oder 4 : 1 verglichen werden; diese Grenze war durch die äußersten Werte der Spaltbreite 0,2 und 1,0 mm und damit der Belichtungsintensität im Intensitätsspektrum gegeben. Trotzdem ließ sich durch passende Wahl des Luftdrucks um das Stufengitter erreichen, daß die starken Komponenten in der schwachen Doppelordnungsstellung und die schwachen Komponenten in der Einordnungsstellung erschienen, so daß es möglich war, die wirklich zu vergleichenden Intensitätsverhältnisse immer unter 2 : 1 zu halten.

Nach dieser Methode wurden die Intensitäten für die Komponenten der Linie 4101 gemessen. Die beiden äußeren und stärkeren Komponenten wurden im Stufengitterspektrum dadurch in Doppelordnungsstellung gebracht, daß der Luftdruck in dem das Stufengitter enthaltenden Kasten entsprechend reguliert wurde. Der Druck des Indiumtrichlorids in der Entladung wurde durch Änderung des durch das Rohr hindurchgehenden Stromes reguliert; mit dem zur Erregung des Rohres benutzten Schwingungskreise ließ sich das mit großer Genauigkeit sehr empfindlich einstellen. Je höher der Strom durch das Rohr, um so höher ist die Wärmeentwicklung und infolgedessen (für eine vorgegebene Kühlung) auch die Temperatur; schließlich wächst mit steigender Temperatur der Dampfdruck des Indiumtrichlorids. Dieser Dampfdruck wurde durch Vergleich der relativen Intensitäten der Indiumlinie 4511 und der Heliumlinie 4471 geschätzt. Bei dem höchsten Dampfdruck, der verwendet wurde, war die Indiumlinie etwa viermal intensiver als die Heliumlinie; während beim tiefsten Dampfdruck die Heliumlinie etwa fünfmal stärker war als die Indiumlinie. Beim höchsten Druck ist der Dampfdruck des Indiumtrichlorids erheblich niedriger als der des Heliums (etwa von der Größe $^1/_{100}$ mm); und bei den benutzten tiefen Drucken ist der Dampfdruck des Indiumtrichlorids angenähert den relativen Intensitäten der Indiumlinie proportional. Bei den Aufnahmen mit dem tiefsten Dampfdruck beträgt er also nur etwa ein Zwanzigstel des höchsten verwendeten Dampfdrucks. Bei jedem Druck wurden zwei oder drei Platten aufgenommen und die Intensitäten für alle vier Komponenten der Linie 4101 auf die oben beschriebene Weise gemessen. Diese Intensitäten mußten noch wegen der Lage jeder Komponente im Stufengitterspektrum korrigiert werden, wie es in einer früheren Arbeit von mir beschrieben worden ist. Die Intensitätskurve des Gitters wurde dadurch experimentell bestimmt, daß die Intensitätsverteilung im Stufengitterspektrum einer kontinuierlichen Strah-

lung bei der Wellenlänge 4100 Å gemessen wurde. Es zeigte sich, daß sie ein wenig von der berechneten Kurve abwich; die Intensität an den Kanten des Spektrums war etwas höher als die Theorie verlangt. Das rührt daher, daß der Spalt eine endliche Breite hat und auch kleine Fehler des Stufengitters lassen eine relativ größere Lichtmenge nach außen an die Kanten des Spektrums gelangen. Wenn auch die Abweichung sehr gering ist, so muß man doch dort, wo es sich um höchste Genauigkeit handelt, die Intensitätskurve experimentell ermitteln und darf sich nicht auf die berechnete Kurve verlassen.

Die Tabelle 1 gibt die für die vier Komponenten (0,00, 0,28, 0,38 und 0,66 cm^{-1}) der Indiumlinie 4101 Å gefundenen Intensitätsverhältnisse; in der ersten Spalte stehen die Intensitätsverhältnisse der Indiumlinie 4511 zu der Heliumlinie 4471; der Dampfdruck des Indiumtrichlorids ist dieser Größe angenähert proportional. In der zweiten Spalte folgen die einzelnen Intensitätsbestimmungen und in der dritten die Mittel der Bestimmungen für jeden Dampfdruck.

Tabelle 1.

Intensitätsverhältnis für In 4511 zu He 4471	Intensitätsmessungen für die Komponenten von In 4101	Mittelwerte
1 : 5	2,71 : 1,80 : 1,00 : 2,74 2,60 : 1,75 : 1,00 : 2,82	2,66 : 1,78 : 1,00 : 2,78
1 : 2	2,77 : 1,85 : 1,00 : 2,71 2,70 : 1,85 : 1,00 : 2,70	2,74 : 1,84 : 1,00 : 2,71
1 : 1	2,67 : 1,77 : 1,50 : 2,75 2,80 : 1,80 : 1,50 : 2,67 2,60 : 1,75 : 1,00 : 2,60	2,69 : 1,77 : 1,00 : 2,67
4 : 1	2,83 : 1,86 : 1,50 : 2,67 2,77 : 1,85 : 1,50 : 2,80	2,80 : 1,85 : 1,00 : 2,79
	Mittel: 2,72 : 1,82 : 1,00 : 2,74	

Eine Betrachtung dieser Tabelle ergibt, daß die Intensitätswerte vom Dampfdruck des Indiumtrichlorids völlig unabhängig sind. Hieraus wird geschlossen, daß die gemessenen Intensitäten die wahren Intensitäten der Komponenten darstellen und von allen Fehlern, die durch Selbstabsorption der Linien entstehen könnten, frei sind. Wäre ein solcher Effekt vorhanden, so müßte er sich bei höherem Dampfdruck verstärken und die Intensitätsverhältnisse würden einen Gang zu kleineren Werten zeigen. Die kleinen vorhandenen Abweichungen der Werte voneinander sind aber ganz regellos und auf keine Weise mit dem Dampfdruck verknüpft. Sämtliche Schwan-

kungen liegen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen (4%) der Methode zur Intensitätsbestimmung.

Der Mittelwert für alle neun Bestimmungen ist 2,72 : 1,82 : 1,00 : 2,74. Die wahrscheinliche Genauigkeit dieses Mittelwertes ist dreimal so groß wie die jeder einzelnen Bestimmung; d. h. etwa 1,5%.

Diskussion. Die nach der Kramersschen Methode[1]) berechneten relativen Intensitäten für die Komponenten der Linie 4101 haben für die Kernspine $^7/_2$, $^9/_2$ und $^{11}/_2$ die folgenden Werte:

$i = {}^7/_2$: 21 : 15 : 7 : 21 = 3 : 2,14 : 1 : 3,
$i = {}^9/_2$: 33 : 22 : 12 : 33 = 2,74 : 1,83 : 1 : 2,74,
$i = {}^{11}/_2$: 143 : 91 : 55 : 143 = 2,59 : 1,65 : 1 : 2,59,
beobachtet: 2,72 : 1,82 : 1,00 : 2,74.

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten Werten für die Intensitäten und den von der Theorie für $i = {}^9/_2$ geforderten ist bemerkenswert gut. Die wahrscheinliche Genauigkeit der beobachteten Werte ist etwa 1,5%, und die Abweichungen liegen weit innerhalb dieser Grenze. Die Werte für $i = {}^7/_2$ und $i = {}^{11}/_2$ liegen dagegen weit außerhalb derselben (für die inneren Komponenten 15% zu hoch bzw. 10% zu niedrig), so daß der Wert $^9/_2$ als mit Sicherheit bestimmt angesehen werden kann. Die sehr hohe Genauigkeit dieser Intensitätsbestimmungen hängt in der Hauptsache von zwei Umständen ab. Erstens liefert die Verwendung von Indiumtrichlorid unter niedrigem Dampfdruck in Helium von etwa 3 mm Druck eine helle Lichtquelle ohne merkliche Selbstabsorption. Indiumtrichlorid absorbiert bei den verwendeten niedrigen Drucken (zwischen $^1/_{100}$ und $^1/_{2000}$ mm) und in einer Schichtdicke von nur einigen Millimetern die Resonanzlinien des Indiums in keiner Weise. Die wenigen vorhandenen Atome stammen von der Dissoziation der Moleküle durch Zusammenstöße mit Elektronen oder angeregten Heliumatomen. Diese Atome sind angeregt und rekombinieren nach dem Ausstrahlen mit freiem Chlor oder schlagen sich an den Wänden der Kapillare nieder (der Dampfdruck des Indiums ist bei der Temperatur des Rohres unmeßbar klein). Infolgedessen sind nur ganz vereinzelte unangeregte Indiumatome im Entladungsrohr vorhanden und es läßt sich keine Selbstabsorption nachweisen. Wäre das Metall an Stelle des Chlorids verwendet worden, so würde es selbst bei den benutzten niedrigen Dampfdrucken unmöglich gewesen sein, Selbstabsorption zu vermeiden. Zweitens ist es für die genaue Bestimmung der Intensitäten notwendig, daß kein starkes

[1]) H. A. Kramers, Proc. Amsterdam **33**, 953, 1930; R. de L. Kronig u. S. Frisch, Phys. ZS. **32**, 461, 1931.

elektrisches Feld vorhanden ist. Das beobachtete Licht wurde von Atomen ausgestrahlt, die sich in der positiven Säule einer Heliumentladung befanden, an einer Stelle, die von den äußeren Elektroden weit entfernt ist. Unter diesen Bedingungen ist Helium ein sehr guter Elektrizitätsleiter und es kann kein starkes Feld bestehen.

Die Güte der Übereinstimmung zwischen den theoretisch verlangten und den beobachteten Werten für alle vier Intensitäten ist außerordentlich interessant; nicht nur, daß der Wert $^9/_2$ für den Spin festgelegt wird, sondern es wird dadurch auch die allgemeine Gültigkeit der Theorie für die Intensität von Hyperfeinstrukturkomponenten bestätigt.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für Physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 19.)

Messung von elektrischen Dipolmomenten mit einer Molekularstrahlmethode [1]).

Von **Max Wohlwill** in Hamburg.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. September 1932.)

Die Intensität eines Molekularstrahles wurde durch die bei der Kondensation der auftreffenden Moleküle entwickelte Wärme gemessen. Mit Hilfe dieser Methode wurde die Intensitätsverteilung in einem im elektrischen Feld abgelenkten Molekularstrahl aus p-Nitranilin gemessen und daraus das Dipolmoment dieses Moleküls quantitativ bestimmt.

Über den Nachweis von natürlichen Dipolmomenten mit einer Molekularstrahlmethode sind im hiesigen Institut einige Arbeiten[2]) ausgeführt worden. Strahlen von anorganischen oder organischen Molekülen wurden durch ein starkes inhomogenes elektrisches Feld geschickt. Aus der Verbreiterung des Niederschlagsbildes auf einem Plättchen senkrecht zur Strahlrichtung nach Anlegen der Spannung an den Kondensator, der das Feld erzeugt, kann die Größenordnung des Momentes geschätzt werden. Zur wirklichen Messung des Momentes ist die Kenntnis der Intensitätsverteilung im Strahl in der Richtung der Verbreiterung notwendig. Bisher sind Methoden zur Intensitätsmessung für Strahlen von Gasen[3]) und Alkaliatomen[4]) bekannt. Für den Chemiker haben die natürlichen Dipolmomente organischer Verbindungen das größte Interesse. Da es sich bei diesen sehr oft um Stoffe handelt, die bei Zimmertemperatur schon fest sind, so ist es wichtig, eine Methode zu finden, nach der man die Intensitätsverteilung in Strahlen von leicht kondensierbaren Molekülen messen kann.

Zunächst sollen die Verhältnisse bei der Ablenkung von Molekularstrahlen aus Dipolmolekülen zu elektrischen Feldern besprochen werden[5]).

---

[1]) Dissertation Hamburg 1931.

[2]) U. z. M. Nr. 7. E. Wrede, ZS. f. Phys. **44**, 261, 1927; I. Estermann, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 161, 1928; **2**, 287, 1929. Eine Arbeit von R. J. Clark zu Cambridge [Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 689, 1929] über dasselbe Thema ermöglicht keine Messung des Dipolmomentes.

[3]) U. z. M. Nr. 10. F. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **53**, 766, 1929.

[4]) U. z. M. Nr. 14. J. B. Taylor, ZS. f. Phys. **57**, 242, 1929.

[5]) H. Kallmann u. F. Reiche, ZS. f. Phys. **6**, 352, 1921 und Überlegungen aus dem hiesigen Institut, wiedergegeben bei R. Fraser, Molecular Rays. Cambridge 1931. S. 154ff.

Wir machen die Voraussetzung, daß bei den zu untersuchenden Molekülen der Drehimpuls auf dem Vektor des elektrischen Momentes senkrecht steht. Dann mittelt sich im feldfreien Raum das Moment durch die Rotation der Moleküle heraus. Wir dürfen das sicher annehmen bei Molekülen, denen wir ein hantelförmiges Modell zuschreiben, z. B. beim Chlorwasserstoff. Daß auch bei komplizierten organischen Molekülen diese Annahme gilt, zeigt die Tatsache, daß die Ablenkung und Verbreiterung, gemessen an Niederschlagsbildern, in der erwarteten Größenordnung gefunden werden.

Bringt man ein solches Molekül mit dem natürlichen Moment μ in ein elektrisches Feld F, so wird das mittlere Moment ungleich Null. Man erhält ein induziertes Moment:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2 F}{\varepsilon_R} \cdot \frac{3\cos^2\varphi - 1}{4},$$

ε_R = Rotationsenergie, φ = Winkel der Impulsachse mit der Feldrichtung.

Diesem induzierten Moment ist die Ablenkung im inhomogenen Feld proportional. Es gibt zwei Möglichkeiten für die Anordnung des Kondensators, der das inhomogene Feld erzeugt. In den zitierten Arbeiten von E. Wrede und I. Estermann wird ein Zylinderkondensator benutzt. In ihm ist die Richtung der Inhomogenität gleich der Richtung der Kraftlinien. Der Strahl geht parallel zur Achse des Kondensators durch das Feld. Nach I. I. Rabi[1]) kann man aber auch den Strahl schräg durch einen Plattenkondensator schicken, so daß die wirksame Inhomogenität senkrecht zu den Kraftlinien steht.

In der ersten Anordnung wird die Ablenkung s eines Moleküls

$$s = \frac{1}{4}\bar{\mu} \cdot \frac{\partial F}{\partial z} \cdot \frac{l^2}{\varepsilon_T},$$

$\frac{\partial F}{\partial z}$ = Inhomogenität in der Richtung der Ablenkung; l = Länge des Zylinderkondensators; ε_T = Translationsenergie. Im zweiten Fall wird

$$s = \frac{1}{2\varepsilon_T} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\bar{\mu}}{F} \overline{F^2}\, l \cdot \operatorname{tang}\Theta,$$

$\frac{\bar{\mu}}{F} = \alpha_D$ = Dipolpolarisierbarkeit; $\overline{F^2}$ = Quadrat der Feldstärke, gemittelt über den Weg l vom Eintritt ins Feld bis zum Auffänger der Moleküle, wobei die Feldstärke F eingesetzt wird für den Weg vom Inneren des Kondensators bis zum Auffänger. Vorausgesetzt ist, daß der Strahl den Kondensator

[1]) U. z. M. Nr. 12. I. I. Rabi, ZS. f. Phys. **54**, 190, 1929.

senkrecht zur Plattenkante verläßt. $90 - \Theta$ ist der Winkel des Strahles mit der Plattenkante beim Eintritt in den Kondensator (Fig. 1).

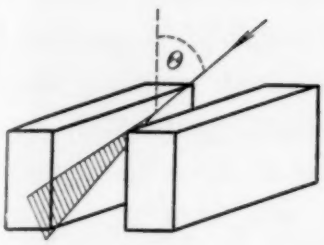


Fig. 1.

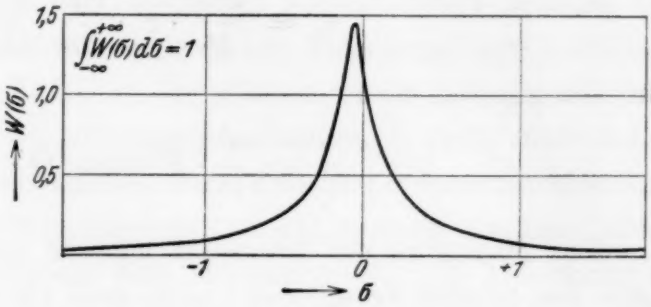


Fig. 2.

Für die Intensitätsverteilung im abgelenkten Strahl gilt folgende Formel:

$$J(\sigma) = J_0\, d\sigma_0 \iiint W_1(\varepsilon_R)\, W_2(\varepsilon_T)\, W_3(\varphi)\, d\varepsilon_R\, d\varepsilon_T\, d\varphi,$$

J_0 = Intensität im ursprünglichen Strahl. $\sigma = \frac{s}{s_0}$. s_0 ist die Ablenkung eines Moleküls, für das $\varphi = 0$, $\varepsilon_R = \varepsilon_T = kT$.

$$W_1 = \frac{1}{kT} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_T}{kT}} \cdot \varepsilon_T,$$

$$W_2 = \frac{1}{kT} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_R}{kT}},$$

$$W_3 = \tfrac{1}{2} \sin \cdot \varphi \,(0 \leqslant \varphi \leqslant \pi).$$

σ	$\omega(\sigma)$	σ	$\omega(\sigma)$	σ	$\omega(\sigma)$
— 5	0,0065	— 0,18	0,808	0	1,153
— 2	0,0292	— 0,16	0,898	0,05	0,901
— 1,5	0,0504	— 0,14	0,994	0,10	0,732
— 1	0,0966	— 0,12	1,087	0,16	0,562
— 0,9	0,114	— 0,10	1,190	0,25	0,393
— 0,8	0,135	— 0,08	1,309	0,50	0,190
— 0,7	0,163	— 0,06	1,394	1,00	0,0835
— 0,6	0,204	— 0,05	1,436	1,50	0,0327
— 0,5	0,263	— 0,04	1,442	2,00	0,0265
— 0,4	0,353	— 0,03	1,423	3,00	0,0142
— 0,3	0,476	— 0,02	1,350	3,50	0,0104
— 0,2	0,735	— 0,01	1,247	4,00	0,0081

Diese Formel gilt, wenn die Intensitätsverteilung im ursprünglichen Strahl rechteckig ist, und wenn seine Breite $ds_0 = d\sigma_0$ klein gegen s_0 ist. Das Integral wurde von Feyerabend[1]) zum Teil numerisch, teils graphisch ausgewertet (Fig. 2 und Tabelle).

[1]) Staatsexamensarbeit, Hamburg 1927.

Die Verteilung ist für beide Feldanordnungen die gleiche. Für den ersten Fall ist

$$s_0 = \frac{\mu^2 l^2}{16} \cdot F \cdot \frac{\partial F}{\partial z} \cdot \frac{1}{(kT)^2},$$

für den zweiten wird

$$s_0 = \frac{\mu^2}{16} \cdot \overline{F^2}\, l \operatorname{tang} \Theta \cdot \frac{1}{(kT)^2}.$$

Das Maximum der Intensität ist sehr wenig gegen die ursprüngliche Lage des Strahls verschoben; setzt man für s_0 Werte in der gefundene Größenordnung ein, so findet man die Ablenkung des Maximums einig groß. Praktisch ist aber schon der Strahl am Auffänger 100 μ breit. ist also nicht möglich, die Ablenkung zu messen.

Dagegen ist es möglich, die Schwächung der Intensität im Maximum zu messen und aus dieser das Dipolmoment zu berechnen.

Die Schwächung hängt erstens von der Größe s_0 ab, d. h. von den Stoffkonstanten und den Versuchsbedingungen: Moment, Feldstärke, Inhomogenität, Weg im Feld und Verdampfungstemperatur. Zweitens i die Schwächung abhängig von der endlichen Breite des unabgelenkt Strahles und der Intensitätsverteilung in ihm. Wenn man diese Verteilu durch eine rechteckige von der Breite $2 \cdot a$ ersetzen kann, so erhält man d. Intensität in der Mitte des abgelenkten Strahles durch graphische Integration über die Kurve von Feyerabend von $\sigma_1 = \frac{-a}{s_0}$ bis $\sigma_2 = \frac{+a}{s_0}$. In Wirklichkeit ist die Intensitätsverteilung im unabgelenkten Strahl nicht rechteckig, sie kann jedoch durch eine Zahl endlich breiter Rechteck ersetzt werden. Für jedes Rechteck wurde wie oben angegeben der Beitrag zur Intensität in der Mitte des im Feld verbreiterten Strahle ermittelt. Die einzelnen Beiträge wurden summiert. Bei der geringen Ablenkung darf man so rechnen, als ob die Mitte des abgelenkten Strahles auch die Stelle maximaler Intensität (J_{max}) sei. Für verschiedene Werte von s_0 erhalte ich schließlich die Schwächung als Funktion von s_0:

$$\frac{J_{max}}{J'_{max}} = S(s_0),$$

J'_{max} = Intensität im Maximum des direkten Strahles.

Hat man also für spezielle Versuchsbedingungen eine Kurve für $S(s_0)$ berechnet, so kann man für eine gemessene Schwächung aus der Kurve das zugehörige s_0 entnehmen und daraus das Moment errechnen, da alle anderen Größen bekannt sind.

Die Verschiebungspolarisation wurde bisher vernachlässigt. Daß das berechtigt ist, zeigt folgende Überlegung: Durch die Elektronenverschiebung in einem Molekül entsteht ein der Feldstärke proportionales Moment in Richtung des Feldes. Die hierdurch verursachte Ablenkung, entsprechend einer geringen Anziehung in Richtung der Inhomogenität, überlagert sich der Ablenkung durch die Orientierungspolarisation. Dies zusätzliche Moment ist $\alpha \cdot F$. α ist die Polarisierbarkeit durch Elektronenverschiebung und kann z. B. aus dem Brechungsindex n entnommen werden. Die ablenkende Kraft wird proportional dem Moment $\alpha \cdot F$. Die Ablenkung s dieser Kraft proportional und der Translationsenergie umgekehrt proportional.

$$s \sim \frac{1}{T} \sim \frac{1}{v^2}.$$

Wir können also hier den Ansatz[1]) zur Berechnung der Intensitätsverteilung bei der Ablenkung eines Strahles im Magnetfeld benutzen, wenn berücksichtigt wird, daß im elektrischen Fall die Ablenkung nur nach einer Seite erfolgt. Aus der Polarisierbarkeit α ergibt sich die Ablenkung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit, die Größe s_a in der erwähnten Arbeit (U. z. M. Nr. 5). Beim Einsetzen der für den in vorliegender Arbeit am Schluß beschriebenen Versuch mit Paranitranilin gültigen Größen finden wir die Intensitätsabnahme im Maximum kleiner als 1 %. Da die Ungenauigkeit der Messung mehrere Prozente beträgt, hat es keinen Sinn, die Polarisation zu berücksichtigen. Man kann dies Resultat auch experimentell verifizieren durch Vergleich der Ablenkungsbilder von Strahlen von zwei Substanzen mit ungefähr gleichem α, von denen aber eine das Dipolmoment 0 hat. Ist das Dipolmoment 0, so wird der Strahl durch das Feld nicht merklich verbreitert, die Intensität also nur unwesentlich geschwächt[2]).

Methode. Der Aufbau der Apparatur erfolgte nach den im hiesigen Institut ausgearbeiteten Grundsätzen[3]).

Die Intensitätsverteilung im Strahl wurde zunächst so zu messen versucht, daß ein Strahl auf einem Glasplättchen kondensiert wurde und die relative Schichtdicke durch Vergleich der Absorption von Licht an verschiedenen Stellen festgestellt wurde. Wegen der komplizierten Abhängig-

[1]) U. z. M. Nr. 5. O. Stern, ZS. f. Phys. **41**, 563, 1927.

[2]) Siehe die Ablenkungsbilder von Tetrabromid und Tetraacetat des Pentaerythrits bei I. Estermann, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 8, 286, 1929.

[3]) U. z. M. Nr. 1. O. Stern, ZS. f. Phys. **39**, 751, 1926; U. z. M. Nr. 2. F. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **39**, 764, 1926; I. Estermann, l. c.; I. I. Rabi, l. c.

keit der Absorption von der Schichtdicke bei dünnen Schichten (weniger als 100 Molekularschichten dick) wurde die Methode aufgegeben.

Ich habe dann folgende Methode ausgearbeitet: Auf einer gekühlten Unterlage mit sehr kleiner Wärmekapazität wird der Strahl kondensiert. Die durch die Kondensation in der Sekunde frei werdende Wärme genügt für eine meßbare Temperaturerhöhung der Unterlage, wie eine kurze Überlegung zeigt. Der Auffänger ist ein Nickelband (Länge $l = 4$ cm, Querschnitt $q = 50\,\mu \cdot 3\,\mu = 1{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm^2, Wärmeleitfähigkeitskoeffizient für Nickel $\lambda = 0{,}14$ cal/sec $\cdot$ cm^2). Die Temperatur der Bandenden wird konstant gehalten (-180^0). Dann wird die Temperaturerhöhung in der Bandmitte, wenn der Strahl in der Mitte auftrifft und seine Höhe (3 bis 4 mm) gegen die Bandlänge vernachlässigt wird, $\Delta T = \frac{Q\,l}{4\,q\,\lambda}$. Der Strahl treffe die Breitseite des Bandes. Die Intensität berechnet sich[1]) (Dampfdruck im Ofen $p =$ etwa 1 mm, Ofentemperatur $= 420^0$ abs., Abstand Ofen —Auffänger 13 cm) zu rund 10^{-10} Mol/cm$^2 \cdot$ sec, auf die Fläche des Auffängers treffen also $\sim 1{,}7 \cdot 10^{-13}$ Mol/sec auf. Für eine organische Substanz mit etwa 10^4 cal pro Mol Kondensationswärme wird $Q = 1{,}7 \cdot 10^{-9}$ cal/sec, ΔT also $8 \cdot 10^{-3}$ Grad C, das ist eine mittlere Temperaturerhöhung $4 \cdot 10^{-3}$ Grad C. Ist der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes für Nickel $\sigma = 5 \cdot 10^{-3}$ Grad C, so wird die relative Widerstandsänderung des Bandes $\frac{\Delta W}{W} = 2 \cdot 10^{-5}$. In einer Brückenschaltung, für die alle Widerstände W gleich etwa 10 Ohm sind und bei der der Galvanometerwiderstand $2\,W$ beträgt, wird der Galvanometerstrom

$$J_g = J_{Br} \cdot \frac{1}{12} \cdot \frac{\Delta W}{W} = 1{,}33 \cdot 10^{-8}\ \text{Amp.}$$

($J_{Br} =$ Gesamtbrückenstrom $= 8 \cdot 10^{-3}$ Amp.) Bei einer Empfindlichkeit des Instrumentes von 6,5 cm Ausschlag für $1 \cdot 10^{-8}$ Amp. (bei 3 m Abstand der Skale vom Spiegel) gibt uns der direkte Strahl 8,6 cm Ausschlag. Dieser ist proportional der Zahl der auftreffenden Moleküle unter der Voraussetzung, daß alle Moleküle auf dem Auffänger kondensieren und nicht wieder verdampfen. Die Bandtemperatur darf daher nicht zu hoch sein. Man kühlt an den Enden mit flüssiger Luft und mißt nur mit „möglichst hohen" Stromstärken in der Brücke. Die Temperatur in einem stromdurchflossenen Draht ist quadratisch abhängig vom Abstand des betreffenden Punktes von der Mitte des Drahtes[2]), wenn die Temperatur der Enden festgehalten

[1]) Siehe Fußnote 1 auf S. 71.

[2]) F. Kohlrausch, Ann. d. Phys. (4) **1**, 132, 1900.

wird, und wenn für den Temperaturbereich auf dem Draht mittlere konstante Temperaturkoeffizienten des Widerstandes und der Wärmeleitfähigkeit angenommen werden, vorausgesetzt, daß kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. Die durch den Widerstand gemessene mittlere Temperatur ist also zwei Drittel der sich in der Mitte des Bandes einstellenden maximalen Temperatur, die wichtig ist für die Kondensation der Teilchen. Bei dem oben angegebenen Gesamtbrückenstrom wird auf unserem Band die maximale Temperatur etwa — 100° C. Diese reicht aus zur Kondensation sehr vieler Substanzen.

Die Grenze der Empfindlichkeit der Methode wird durch den Meßstrom und durch die Einstellzeit der Temperatur auf dem Band gegeben, die bei schlechter Wärmeleitung groß wird. (Einstellzeit im Beispiel etwa 30 sec.)

Um äußere Temperaturstörungen zu vermeiden, wird das Nickelband durch einen Schirm geschützt und ein zweites gleiches Band parallel in kleinem Abstand (2 mm) zum ersten befestigt. Dieses nimmt man als einen zweiten Brückenwiderstand. Dann zeigt das Galvanometer den Temperaturunterschied zwischen den beiden Drähten an. So wird die Wärmestrahlung des Ofens, die beide Bänder trifft, kompensiert. Es wird immer nur ein Draht vom Molekularstrahl getroffen.

Experimenteller Teil. Fig. 3 zeigt die Anordnung der Apparatur. Der Ofen (1), die Spalte (3 und 5), eine Klappe (2) zum Abschließen des Strahles und der Kondensator (6) sind justierbar auf einer ebenen Schiene angeordnet, welche von dem Konus (4) getragen wird. Der Ofen wird durch eingebaute Wolframspiralen geheizt.

Als Kondensator wurde ein Plattenkondensator gewählt. Mit einem Zylinderkondensator lassen sich kleine Momente besser nachweisen wegen der größeren erreichbaren Inhomogenität. Zur Messung des Momentes ist aber eine Anordnung nach Rabi vorteilhafter wegen der erzielten gleichmäßigen Verbreiterung des Strahles. Man muß dann aber hohe Feldstärken anwenden, um meßbare Ablenkungen zu erhalten.

Die Kanten des Kondensators waren abgerundet und so gearbeitet, daß das Feld möglichst gleichmäßig wurde.

Der Konus (4) trennt Ofenraum vom Strahlraum. Durch Drehen des Konus wurden die Spalte parallel zum Auffangband (8) im Strahlraum gestellt. Auffangband und Kompensationsband sind aus Nickel. Ihre Befestigung an dem Kühlgefäß (7) aus Neusilber durch eine gemeinsame Schelle und durch die Nickelstreifen (10 und 11), die isoliert im Kupferblock (9) sitzen, gewährleistete gleichen Wärmeübergang auf beide Bänder. Die Zuleitungen bestanden zur Vermeidung von thermoelektrischen Kräften

aus Nickeldrähten, welche in eingeschmolzene Platinröhrchen (12) eingelötet waren. Das Kühlgefäß (7) wurde so gedreht, daß das Band (8) durch den Strahl geführt wird. Die Verschiebung des Bandes (8) wird an der Skale (16) abgelesen. Ein Schutzzylinder schirmte falsche Strahlung auf die Bänder ab.

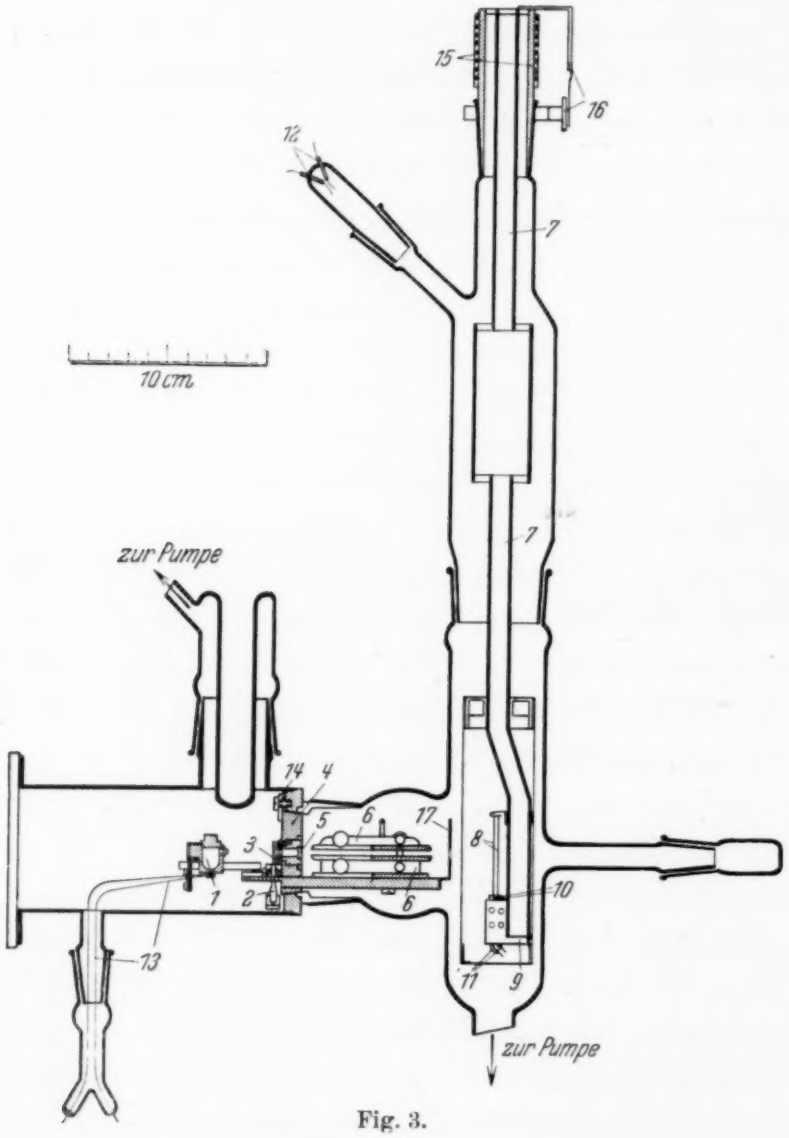


Fig. 3.

Die Widerstände der Brücke neben den Bändern können so abgeglichen werden, daß der Lichtzeiger des Galvanometers nur wenige Zentimeter von der Nullage abweicht. Das Galvanometer ist die Type Zc von Kipp und Zonen. Die Leitungen außerhalb der Apparatur wurden als Bleikabel verlegt. Die Bleimäntel und die Sockel der Hochspannungsisolatoren sind zuverlässig geerdet.

Die Hochspannung wurde mit einem statischen Voltmeter nach Starke und Schröder gemessen. Schwingungen, die bei Entladungen auftreten,

störten das Galvanometer. Sie wurden durch Drosselspulen im Hochspannungskreis unschädlich gemacht.

Die Spalte und der Kondensator wurden mit Hilfe eines in der Lage des Strahles gespannten Drahtes von 0,05 mm Dicke relativ zur Schienenkante justiert.

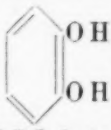
Ofenraum und Strahlraum wurden getrennt ausgepumpt. Ein Vakuum von 10^{-6} mm ist nötig. Nach Kühlung der Kühlfallen kann der Auffänger gekühlt werden. Nach Erreichung von Temperaturkonstanz auf den Bändern wurde das Auffangeband durch den Strahl geführt. Der Ausschlag wurde in Abständen von 30 bis 50 μ gemessen. Durch Schließen der Klappe zwischen jeder Ablesung wurde der Nullpunkt kontrolliert.

Versuchsergebnisse. Außer dem endgültigen Versuch mit Paranitranilin



wurden einige Vorversuche zur Erprobung der Methode gemacht. Zunächst habe ich die Temperatur des Auffangbandes gemessen. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes von diesem speziellen Nickelband wurde durch Korrektur einer bekannten Kurve, Widerstand—Temperatur für gewalztes Nickel bei tiefen Temperaturen durch Bestimmen des Widerstandes bei 0, — 76 und — 183° als Funktion der Temperatur erhalten. Durch Messung des Widerstandes als Funktion des Brückenstromes ergibt sich schließlich die Drahttemperatur als Funktion des Stromes.

Leerversuche zeigen, daß die Wärmestrahlung des Ofens bei Temperaturen unterhalb 500° abs. gut kompensiert ist. Bei 700° abs. erscheint ein kleiner Ausschlag von 1,5 cm, der von der schwarzen Strahlung des Ofenspaltes herzurühren scheint. Die wichtigsten Vorversuche sollten die Konstanz des Ausschlages zeigen und die Proportionalität des Ausschlages mit dem Dampfdruck der Substanz im Ofen. Bei Wiederholung der Versuche blieben die Ausschläge unter sonst gleichen Bedingungen innerhalb der Meßfehler konstant. Die Streuungen um den arithmetischen Mittelwert waren bei den einzelnen Meßpunkten nicht größer als $\pm 10\,\%$. Nur bei kleinen Ausschlägen wurde die Streuung größer. Diese großen Schwankungen sind zum Teil thermischer Natur. Es scheint möglich, durch weitere Verbesserung der Drahtbefestigung und der Durchführung für die Zuleitungen Thermospannungen besser zu vermeiden. Die Schwankungen entsprechen Änderungen der Temperaturdifferenz zwischen Auffangband und Kompensationsband um $\pm 4 \cdot 10^{-4}$ Grad C. Die Proportionalität des Ausschlages mit dem Dampfdruck ließ sich innerhalb der gleichen Fehlergrenze nachweisen.

Strahlen ohne ablenkendes Feld wurden gemessen beim Thallium-1-jodid, beim Arsenik, Cadmium und Hydrochinon  · Beim Thallium-1-jodid, dessen Kondensationswärme rund 30000 cal/Mol. ist, wurde der Ausschlag im direkten Strahl entsprechend größer als in dem auf S. 71 und 72 gerechneten Beispiel. Bei Cadmiumstrahlen gab es gelegentlich irreversible Ausschläge in Richtung größer werdenden Widerstandes. Wahrscheinlich beruht das auf Legierungsbildung. Der Effekt wurde nicht weiter untersucht.

S (s_0) *für Versuch I und II* (Fig. 7).

s_0	$S(s_0) = J_{max}/J'_{max}$	s_0	$S(s_0) = J_{max}/J'_{max}$
$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,930	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,687
$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,908	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,538
$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,834	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,445
$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,775	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,378
$8{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,722	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,329

Angelegte Spannungen in Volt		J_{max}/J'_{max}		$s_0 \cdot 10^3$		$\mu \cdot 10^{18}$	
gemessen	korrigiert	I	II	I	II	I	II
16 000	19 200		0,89		2,4		5,0
21 500	24 400		0,81		4,9		5,6
30 000	32 000	0,74	0,74	7,3	7,3	5,3	5,3
36 000	37 500	0,67	0,62	11,0	14,2	5,5	6,2
40 000	41 000	0,60	0,54 [1])	15,6	19,6 [1])	6,0	
44 000	45 000	0,57		17,6		6,0	
45 000	46 000		0,47 [1])		26,8 [1])		
						Mittelwert: $5{,}6 \cdot 10^{-18}$	

Berechnung von μ aus s_0:

$$\mu = 4 \sqrt{\frac{s_0}{F^2 l \cdot \operatorname{tg} \Theta}}.$$

Versuche mit Feld wurden beim Paranitranilin ausgeführt. Die Versuchsbedingungen sind folgende: Ofenspalt $= 1{,}1 \cdot 10^{-3}$ cm, Abbildespalt $= 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm, Zwischenspalt $= 4 \cdot 10^{-2}$ cm, Entfernung Ofenspalt—Abbildespalt $= 4$ cm, Länge des Kondensators $= 6$ cm, Abstand der Platten 0,3 cm, Länge des Weges vom Feld $F = 0$ bis zum Auffänger $l = 9$ cm = Entfernung Abbildespalt—Auffänger. tang $\Theta = 10$. Die angelegte Spannung betrug 28000 Volt. Feldstärke im Innern des Kondensators

$$F = \frac{28\,000 \cdot 10}{3 \cdot 300} = 311 \text{ CGS-Einh. } \overline{F^2} = 0{,}66\, F^2.$$

[1]) Diese Werte wurden nicht berücksichtigt wegen Störungen bei den Messungen.

Die Verdampfungstemperatur war 430° abs. Die Intensitätsverteilung im unabgelenkten Strahl (s. Fig. 4) zeigt, daß der Strahl bis auf Schwänze durch Streuung die durch die geometrischen Verhältnisse bedingten Dimensionen hat. Das Maximum der Intensität im abgelenkten Strahl ist nicht verschoben, wie zu erwarten war. Diese Tatsache zeigt zunächst, daß unsere Annahme über die Lage des Drehimpulses zum Vektor des elektrischen Momentes auch hier gemacht werden darf. Es bleibt schon bei einem Winkel von ungefähr 89° zwischen Impulsvektor und elektrischem Moment bei der Rotation ein Moment in Richtung des Impulsvektors über, welches 2% des natürlichen ist und doppelt so groß wie das induzierte Moment für $\varepsilon_R = kT$ und $\varphi = 0$ und $F = 300$ CGS-Einh. Das für die Ablenkung wirksame Moment würde dreimal größer werden

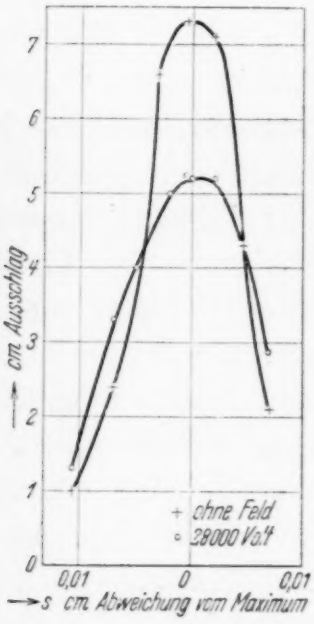


Fig. 4.

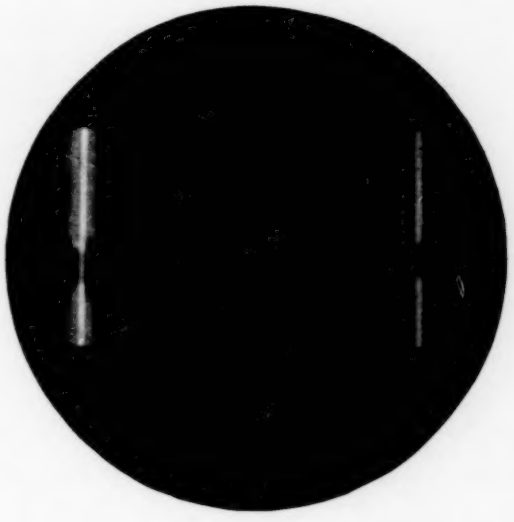


Fig. 5.

als bei genau senkrechter Lage. Wir würden aus dem Versuch ein ungefähr doppelt so großes natürliches Moment berechnen. Bei einer rohen graphischen Auswertung liefert dieser eine Versuch größenordnungsmäßig 5 bis $7 \cdot 10^{-18}$ CGS-Einh. für das Moment des Paranitranilins. Auf die genaue Auswertung wurde verzichtet, da der Versuch wegen der Unvollkommenheit der Drahtbefestigung und des Kondensators nicht reproduzierbar war. Unter den gleichen Versuchsbedingungen ließ ich den Strahl ohne Feld und mit Feld je eine halbe Stunde auf verschiedene Stellen eines gekühlten Plättchens treffen. Die Niederschlagsbilder wurden photographiert (Fig. 5). Man sieht den unabgelenkten Strahl und den gleichmäßig verbreiterten. Mit einem verbesserten Auffänger und dem end-

gültigen Kondensator wurden zwei Versuche gemacht. Die Justierung war folgende: Ofenspalt $0{,}9 \cdot 10^{-3}$ cm, Abbildespalt $2 \cdot 10^{-3}$ cm. Die übrigen Daten waren die gleichen wie im vorigen Versuch. In beiden Versuchen wurde zuerst die Intensitätsverteilung ohne Feld aufgenommen. Im ersten wurde dann versucht, den Strahl mit Feld durchzumessen. Es gelang nur zur Hälfte, da bei weiterem Drehen des Einsatzes nach der einen Seite ein Kurzschluß zwischen den Zuleitungen im Innern entstand. Dann wurde im Maximum bei vier verschiedenen Spannungen der Ausschlag gemessen (s. Fig. 6 und 7). Beim zweiten Versuch wurde mit Feld nur die Lage des Maximums festgestellt und dann dort bei sechs verschiedenen Spannungen gemessen; die Ergebnisse beider Versuche sind in einer Tabelle zusammengestellt. Die Auswertung gestaltete sich bei diesen Versuchen schwierig, weil die Intensitätsverteilung im unabgelenkten Strahl eine Dejustierung der Spalte erkennen ließ. Der Strahl ist am Auffänger dreimal breiter, als man nach den oben angegebenen geometrischen Dimensionen erwartet, wenn man auch die Auffängerbreite und Schwänze durch Streuung berücksichtigt. Ich habe zur Auswertung die Intensitätsverteilungskurve des unabgelenkten Strahles in fünf Streifen mit konstanter Intensität geteilt. Diese Einteilung wird auch innerhalb meiner Fehlergrenzen richtig bleiben, wenn man als ursprüngliche wahrscheinliche Intensitätsverteilung ohne Verschmierung durch die endliche Breite des Auffangbandes ein Dreieck annimmt.

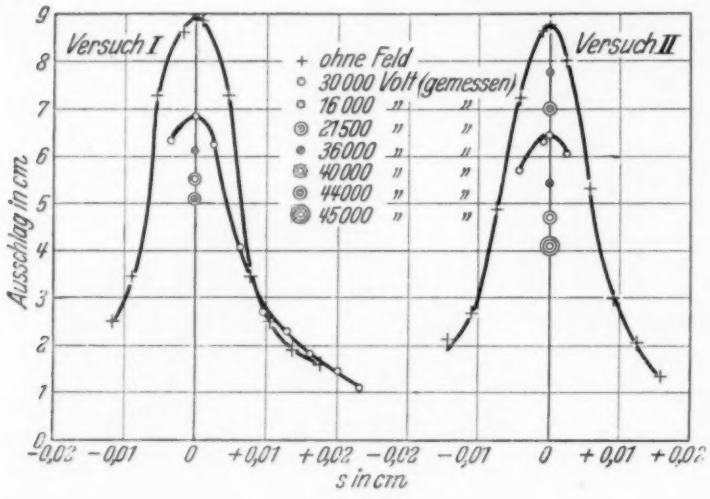


Fig. 6.

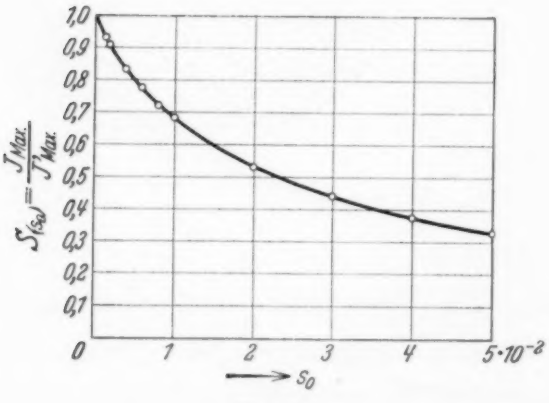


Fig. 7.

Für jeden Meßpunkt wurden durchschnittlich fünf Werte genommen und der arithmetische Mittelwert benutzt. Die Streuungen sind auch hier

$\pm$ 10%. Die Einstelldauer der Temperatur auf dem Band war eine halbe Minute. Da die Schwingung des Galvanometerspiegels nicht ganz aperiodisch war, wartete ich $^3/_4$ Minuten zwischen Öffnen und Schließen der Klappe. Es ist möglich, daß der Absolutwert etwas zu niedrig ist, weil die Werte der angelegten Spannung nicht ganz zuverlässig sind. Das Voltmeter wurde nachträglich noch einmal geeicht. Ein absoluter Fehler von + 2% für die höchste Spannung, von + 17% für die niedrigste Spannung ergab sich als größte Fehlergrenze. Es ist also möglich, daß die Werte für die Momente zu niedrig sind, da ich in die Rechnung die höchstmöglichen Spannungswerte eingesetzt habe. Die Streuung der Einzelwerte wird hierdurch wenig beeinflußt. Der Fehler in der Temperaturmessung bleibt innerhalb 1%. Die geometrischen Dimensionen sind auch alle innerhalb 2% bekannt.

Aus der Literatur sind drei Werte für das elektrische Moment des Paranitranilins bekannt. Sie wurden durch Messungen in Lösungen gewonnen. K. Höjendahl findet $7{,}1 \cdot 10^{-18}$ CGS-Einh.[1]), K. L. Wolf und W. Herold finden $6{,}18 \pm 0{,}08 \cdot 10^{-18}$ CGS-Einh.[2]), L. Tiganik mißt $6{,}4 \cdot 10^{-18}$ CGS-Einh.[3]). Aus der Berechnung durch vektorielle Zusammensetzung der Gruppenmomente für die Aminogruppe und die Nitrogruppe ergibt sich das Moment des Paranitranilins zu $5{,}45 \cdot 10^{-18}$ CGS-Einh. Ein Gang des Momentes mit der Feldstärke läßt sich nicht mit Sicherheit feststellen. Mein Wert ist $5{,}6 \cdot 10^{-18}$ CGS-Einh. Die maximale Unsicherheit dieses Wertes dürfte $\pm$ 10% betragen.

Zu der vorläufig noch recht großen Fehlergrenze der Versuche ist zu sagen, daß es sich hier um den ersten Versuch handelt, Dipolmomente nach der Molekularstrahlmethode quantitativ zu messen. Das Vorhergehende scheint mir zu zeigen, daß dies durchaus möglich ist, und daß durch Verbesserung von einigen technischen Einzelheiten eine wesentlich höhere Genauigkeit erreichbar sein sollte.

Die Arbeit wurde ausgeführt im Institut für physikalische Chemie in Hamburg. Zu besonderem Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Unterstützung bin ich Herrn Dr. I. Estermann verpflichtet. Herrn Professor Dr. O. Stern danke ich für seine zahlreichen Ratschläge.

[1]) K. Höjendahl, Phys. ZS. **30**, 394, 1929.
[2]) K. L. Wolf u. W. Herold, ZS. f. phys. Chem. (B) **13**, 203, 1931.
[3]) L. Tiganik, ZS. f. phys. Chem. (B) **14**, 144, 1931.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 20.)

Über die Streuung von Molekularstrahlen in Gasen. I.

Von **Friedrich Knauer** in Hamburg[1]).

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 28. August 1932.)

Molekularstrahlen aus verschiedenen Gasen werden in ihrem eigenen Gase und in Quecksilberdampf gestreut und die Intensitätsverteilung der gestreuten Moleküle wird in einem Winkelbereich von 22,5 bis 124° untersucht. Die Streuintensität ist dem streuenden Druck proportional. Der Charakter der gefundenen Streukurven kann durch die Annahme eines Kraftfeldes zwischen den Molekülen auf klassische Weise erklärt werden. Um Beugungserscheinungen zu finden, müssen die Messungen auf kleinere Streuwinkel erstreckt werden.

Die im folgenden beschriebenen Versuche befassen sich mit der Streuung von Molekularstrahlen in Gasen. Man kann aus solchen Versuchen Schlüsse auf die potentielle Energie zweier Atome ziehen, wenn man den Stoß als einen punktmechanischen Vorgang auffaßt[2]). Nach den heutigen Ansichten stellt diese klassische Auffassung einen Grenzfall für kurze Wellenlänge (schwere Atome, große Geschwindigkeiten) dar. Bei leichten Atomen ergibt die Wellentheorie eine Abweichung in dem Sinne, daß die Zusammenstöße als eine Art Beugungserscheinung aufgefaßt werden müssen. Auch in diesem Falle kann die potentielle Energie durch eine Analyse der Winkelverteilung der Streuung ermittelt werden, allerdings durch eine Analyse auf wellenmechanischer Grundlage. Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde die Winkelverteilung der gestreuten Moleküle untersucht, um experimentelle Unterlagen für das ganze Problem zu schaffen und um zu sehen, in welchem Gebiet Beugungserscheinungen bemerkbar werden.

An theoretischen Arbeiten über das behandelte Problem seien außer der grundlegenden Arbeit von Born[3]) eine Arbeit von Wentzel[4]) und eine Arbeit von Mizushima[5]) erwähnt[6]). Eine experimentelle Arbeit über die

[1]) Teilweise vorgetragen auf den Tagungen des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Göttingen am 12. Juli 1931 (Verhandl. d. D. Phys. Ges. **12**, 42, 1931) und in Braunschweig am 14. Februar 1932.

[2]) O. Stern, ZS. f. Phys. **39**, 761, 1926.

[3]) M. Born, ebenda **37**, 863, 1926; **38**, 803, 1926.

[4]) G. Wentzel, ebenda **40**, 590, 1927.

[5]) S. Mizushima, Phys. ZS. **32**, 798, 1931.

[6]) Anm. bei der Korrektur. Inzwischen ist eine Notiz von H. S. W. Massey und C. B. O. Mohr erschienen (Nature **130**, 276, 1932), in der die Streuung

Streuung *ungeladener* Teilchen ist noch nicht veröffentlicht worden. Auch die Bornsche und die Wentzelsche Arbeit befassen sich zwar mit der Streuung von α-Partikeln und nicht von ungeladenen Molekülen, aber man kann aus ihnen einiges für die hier behandelte Frage entnehmen, vor allem, daß bei kleinen Streuwinkeln Abweichungen von der klassischen Vorstellung zu erwarten sind. Die Streuintensität soll im Bereich der kleinsten Streuwinkel konstant sein. Die Arbeit von Mizushima erschien, als die Versuche schon zum Teil beendet waren. In ihr wird die Streuung an

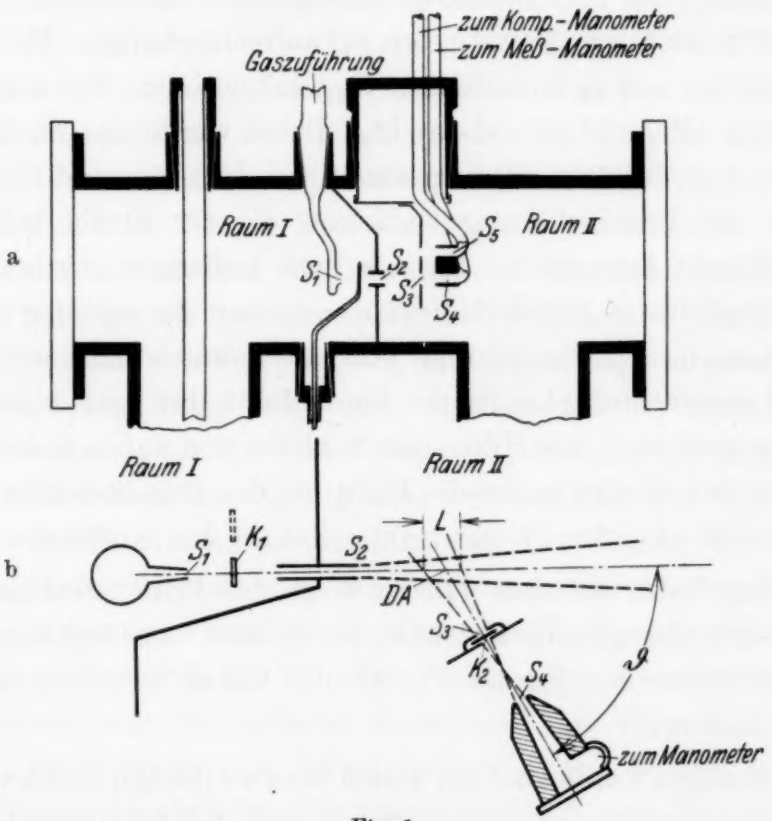


Fig. 1.

feststehenden, undurchlässigen, runden Scheiben und an elastischen Kugeln ohne Kraftfeld wellenmechanisch untersucht. Die dort gefundenen Streukurven würden möglicherweise wesentlich anders aussehen, wenn mit einem Kraftfeld gerechnet wäre. Darum erscheint das weitere Ergebnis, daß nämlich die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung im Strahl die

ungeladener Teilchen für einen Spezialfall gerechnet worden ist, nämlich die Streuung eines monochromatischen He-Strahles an ruhenden He-Atomen. Die Verteilung besitzt mehrere Maxima und steigt bei kleinen Winkeln stark an. Die Messungen der vorliegenden Arbeit zeigen den starken Anstieg bei kleinen Winkeln ebenfalls. Wegen der Maxima vgl. die Diskussion am Ende der Arbeit.

Beugungserscheinungen vollständig verwischen soll, nicht unbedingt gültig zu sein.

Das *Prinzip der angewendeten Meßmethode* möge an der Fig. 1 erläutert werden. Das Gas, das den Strahl bilden soll, strömt durch den Spalt S_1 in den Raum I ein. Hier wird ein Druck p_1 von etwa 0,001 mg Hg, der den Strahl noch nicht stört, mit einer großen Leyboldschen Stahlpumpe aufrechterhalten. Diejenigen aus S_1 kommenden Moleküle, die vom Raum I durch den Spalt S_2 in den Raum II gelangen, bilden den Primärstrahl, dessen Streuung im Raume II untersucht werden soll. Im Raume II wird ein geeigneter Streudruck p_2 (etwa gleich p_1) aufrechterhalten. Die gestreuten Moleküle werden mit dem Auffänger S_4 nachgewiesen, der auf Intensität der Strahlung (Mol/cm² sec) anspricht. Dabei wurde das im hiesigen Institut entwickelte Verfahren[1]) angewandt, bei dem man mit einem Piranimanometer die Druckerhöhung bestimmt, die der Strahl beim Eintritt in den Auffänger hervorruft. Ein vor dem Auffänger angebrachter Vorspalt S_3 ermöglichte es, nur die Moleküle zu messen, die aus einer bestimmten Richtung kamen. Auffänger und Vorspalt konnten zusammen um eine zum Strahl senkrechte Achse (in der Fig. 1 durch ihre Spur in der Zeichenebene DA angedeutet) mit Hilfe eines Schliffes von außen gedreht werden. Der Streuwinkel ϑ wird gegen die Richtung des Primärstrahles gemessen, bei $\vartheta = 0$ fällt also der Primärstrahl selbst in den Auffänger.

Streuung findet auf dem ganzen Wege des Primärstrahles statt, gemessen werden aber nur die Moleküle, die in dem vom Auffänger erfaßten Bereich gestreut werden (in der Fig. 1b die Fläche zwischen den vier gestrichelten Linien).

Die Messungen wurden mit der vollen Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung des Strahles ausgeführt. Bei Beginn der Arbeit erschien es aussichtslos, mit Strahlen einheitlicher Geschwindigkeit ausreichende Intensität zu bekommen.

Die *Intensität* der gestreuten Moleküle ist außerordentlich klein, wie die folgende Abschätzung zeigen mag. Ist der Gasdruck p_2 derart eingestellt, daß die mittlere freie Weglänge für die Moleküle des Strahles Λ cm beträgt, so wird auf der Strecke L des Strahles, von der Moleküle in den Auffänger gelangen mögen, bei einem Strahlquerschnitt von q cm² und einer Intensität des Strahles von J Mol/cm² sec die Menge $J \cdot q \cdot L/\Lambda$ Mol/sec gestreut. Nimmt man der Einfachheit halber für die Abschätzung an, daß diese Menge über alle räumlichen Richtungen gleichmäßig verteilt wird, so

[1]) Fr. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **53**, 766, 1929.

beträgt die Streuintensität auf einer Kugel mit dem Radius R cm $J_s = J \cdot q \cdot L/\Lambda \cdot 4\pi \cdot R^2$. Setzt man hier Werte ein, die man ungefähr am Apparat verwirklichen kann, z. B. $q = 0{,}1 \cdot 0{,}4 = 4 \cdot 10^{-2}$ cm^2, $L = 0{,}2$ cm, $R = 1{,}4$ cm, $\Lambda = 4$ cm, so erhält man $J_s/J = \sim 10^{-4}$. Um diese wenigen gestreuten Moleküle der Messung zugänglich zu machen, wurden die Maßnahmen ergriffen, die nun beschrieben werden sollen.

Maßnahmen zur Erhöhung der Meßempfindlichkeit. Um große Intensität zu bekommen, wurde mit kurzen Strahlen von großem Querschnitt gearbeitet. Die ganze Strahllänge betrug 4,2 cm, und die Spalte S_2, S_3, S_4 hatten die Abmessungen 0,1 × 0,4 cm. Der Spalt S_2 war kanalförmig (0,4 cm, später 0,7 cm lang), um das Überströmen von Gas aus dem Raume I in den Raum II möglichst zu verhindern. Der Spalt S_3 bestand eigentlich aus zwei dicht hintereinander angeordneten Spalten (Fig. 1 unten). Zwischen ihnen befand sich die Klappe 2 zum Absperren des Strahles. Sie konnte von dem Tische aus, an dem das Galvanometer beobachtet wurde, elektromagnetisch betätigt werden. In mehreren Vorversuchen wurde die in der Figur gezeigte Form des Vorspaltes S_3 entwickelt. S_4 war ebenfalls kanalförmig (etwa 0,7 cm lang) ausgeführt, aber so, daß der Kanal sich nach hinten erweiterte, damit die vom Vorspalt S_3 kommenden Moleküle nicht die Wand treffen konnten. Um größere Druckerhöhungen beim Eintreten des Strahles zu bekommen, war der Kanal durch vier dünne Bleche in engere Kanäle aufgeteilt (Vergrößerung des Strömungswiderstandes für die ausströmenden Moleküle). Von vorn gesehen war die Spaltfläche also in vier Teile etwa von der Größe 0,1 × 0,08 cm^2 aufgeteilt. Das hintere Ende des Auffängerkanals war für optische Justierung mit einer Glasplatte verschlossen. Die Leitung zum Piranimanometer war seitlich am hinteren Ende des Kanals angebracht. Die beiden Spalte S_3 und S_4 bestimmen zusammen den Winkelbereich, aus dem die Moleküle in den Auffänger gelangen können. Der Winkel zwischen den beiden vom Auffänger ausgehenden punktierten Linien in Fig. 1 b betrug 15°, voll wirksam war ein Bereich von 3,7°, so daß etwa mit einem Bereich von 7,5° gerechnet werden kann.

Der Spalt S_1 bestand (zufällig) aus Glas. Sein Querschnitt war einer Ellipse ähnlich und hatte die Achsen 0,07 und 0,24 cm. Er war ebenfalls als Kanal von etwa 0,2 cm Länge ausgeführt. Ein kanalförmiger Ofenspalt gibt nach Clausing[1]) und unveröffentlichten Untersuchungen im hiesigen Institut von Herrn Nagasako größere Intensität im Strahl, weil die Moleküle eine bevorzugte Austrittsrichtung haben.

[1]) P. Clausing, ZS. f. Phys. **66**, 471, 1930.

Eine weitere ebenfalls elektrisch betätigte Klappe zum Absperren des Strahles war etwa in der Mitte zwischen S_1 und S_2 angebracht. Sie bildete keinen dichten Verschluß zwischen den beiden Räumen, sondern sperrte nur den Strahl ab.

Um Druckschwankungen unschädlich zu machen, wurde wie üblich ein Kompensationsmanometer angewandt. Die Leitung vom Kompensationsmanometer führt zu einem Spalt S_5, der dem Auffängerspalt möglichst ähnlich ausgeführt war. Der Spalt befand sich über dem Auffängerspalt (in Fig. 1b vor der Zeichenebene, in Fig. 1a sichtbar). Er hatte ebenfalls einen Vorspalt und eine Klappe, die mit der Klappe des Spaltes S_4 fest verbunden war und mit ihr gleichzeitig bewegt wurde, und konnte zusammen mit S_4 an dem genannten großen Schliff gedreht werden. Der Abstand der Spaltmitten von S_4 und S_5 betrug 12 mm, und war so groß, daß keine Moleküle aus dem Strahl in den Kompensationsspalt gelangen konnten. Außen an dem Schliff waren das Meßmanometer und das Kompensationsmanometer befestigt, so daß also das ganze Meßsystem mitgedreht wurde und bewegliche Vakuumleitungen vermieden waren.

Die Anordnung des Kompensationsspaltes in unmittelbarer Nähe des Meßspaltes bezweckte, daß etwa im Apparat vorhandene Störungen (Strömungen, reflektierte Strahlen) auf beide Manometer in derselben Weise wirken und sich dadurch aufheben sollten. Ob diese Anordnung notwendig war, ist nicht untersucht worden.

Der Ausgleich der Druckschwankungen durch das Kompensationsmanometer mußte bei den Streumessungen besonders sorgfältig vorgenommen werden, weil der Druck über einer Leyboldschen Stahlpumpe stoßweise um etwa 1% schwankt. Beträgt der Druck im Strahlraum 10^{-5} mm Hg oder weniger, wie im allgemeinen bei Molekularstrahluntersuchungen, so stören Schwankungen um 10^{-7} mm Hg (= 1% des genannten Druckes) nicht mehr, wenn sie auch nur roh kompensiert sind. Bei den Streumessungen dagegen ist der Druck im Strahlraum fast 10^{-3} mm Hg, und Schwankungen um 10^{-5} mm Hg stören schon sehr, da ja Druckänderungen um 10^{-8} mm Hg gemessen werden sollen. Ausreichende Kompensation der Druckschwankungen wurde durch die folgenden drei Maßnahmen erreicht. 1. Die Strömungswiderstände der Spalte S_4 und S_5 und ihrer Leitungen zu den Manometern wurden möglichst genau abgeglichen, damit der Druck bei Schwankungen sich in beiden Manometern gleich schnell änderte. 2. Die unvermeidliche geringe Verschiedenheit der Manometerempfindlichkeiten wurde durch Einschalten eines festen Widerstandes in den Brückenzweig des empfindlicheren Manometers ausgeglichen. 3. Die verschiedene thermische

Einstellzeit der Manometer konnte durch einen festen Parallelwiderstand zum schneller wirkenden Manometer ausgeglichen werden. Dabei wurde von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß die Einstellzeit bei schwächerem Strom größer ist.

Eine Vorstellung von der Wirksamkeit der Kompensation mag die Fig. 2 geben. Kurve *a* zeigt den Gang des Galvanometerzeigers ohne Kompensation bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg in Wasserstoff (1 cm der Skale entsprach $\sim 1{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm Hg). Da sich die Meßanordnung erst in 10 sec einstellt, sind die wirklichen Druckschwankungen noch größer, als sie hier aufgezeichnet sind. Kurve *b* zeigt den Gang des Galvanometerzeigers bei demselben Druck und voller Kompensation mit 17 mal größerer Galvanometerempfindlichkeit gegenüber der Kurve *a*. Diese Kurven sind aufgenommen worden, nachdem der Apparat noch nicht lange evakuiert war. Die Schwankungen sind wesentlich kleiner, wenn der Apparat mehrere Tage im Vakuum gestanden hat.



Fig. 2. Gang des Galvanometerzeigers infolge von Druckschwankungen a) ohne Kompensation, b) mit Kompensation bei 17mal größerer Galvanometerempfindlichkeit gegenüber a).

Möglichst große elektrische Empfindlichkeit wurde durch kleine Widerstände in der Brückenschaltung und durch das Galvanometer von Kipp und Zonen, Typ Zc, erreicht. Dabei würde der Galvanometerausschlag für den Primärstrahl ($\vartheta = 0$) für Wasserstoff 20 m betragen haben. 1 mm Ausschlag entsprach einer Druckänderung von $\sim 1 \cdot 10^{-8}$ mm Hg. Die Empfindlichkeit läßt sich noch weiter steigern durch empfindlichere Manometer, durch kleinere Widerstände in der Brückenschaltung und durch eine Einrichtung zur Herabsetzung des äußeren Grenzwiderstandes des Galvanometers, die hier ausgearbeitet ist und über die an anderer Stelle berichtet werden soll.

Für die Druckmessungen wurde ein Mac Leod-Manometer benutzt, das durch Hähne mit den beiden Räumen des Apparats verbunden werden konnte. Am Raume II befand sich außerdem ein Piranimanometer, mit dem der Quecksilberdruck bei der Streuung in Quecksilberdampf gemessen wurde. Es diente auch dazu, die Konstanz der Versuchsbedingungen zu prüfen.

Beschreibung des Gesamtaufbaues. Das Schema der Vakuumleitungen ist in Fig. 3 gegeben. Aus dem Vorratsgefäß von 3 Litern Inhalt strömte das Gas durch die Leitung *I*, in der sich eine Ausfriertasche und ein regulierbarer Hahn befanden, zum Spalt S_1. Durch die Leitung *II*, ebenfalls mit

Ausfriertasche und regulierbarem Hahn, strömte das Gas in den Raum II. Beide Räume wurden durch große Leyboldsche Stahlpumpen ausgepumpt. Der Raum I hatte eine möglichst kurze Leitung zur Pumpe, um die Saugeschwindigkeit voll auszunutzen. Das Rohr K wurde mit flüssiger Luft gefüllt, um den Quecksilberdampf einigermaßen fortzuschaffen. In der Leitung von Raum II zur Pumpe befand sich eine Kugel von 10 Liter Inhalt, um die Druckschwankungen zu mildern, und eine Ausfriertasche, die für gewöhnlich in flüssige Luft, bei der Streuung in Quecksilberdampf aber in Wasser von 0 bis 12° C tauchte. Die Vorvakuumleitungen beider Pumpen führten wieder in das Vorratsgefäß zurück. Der Hahn 2 diente zum Auspumpen des ganzen Apparates mit einer dritten Pumpe.

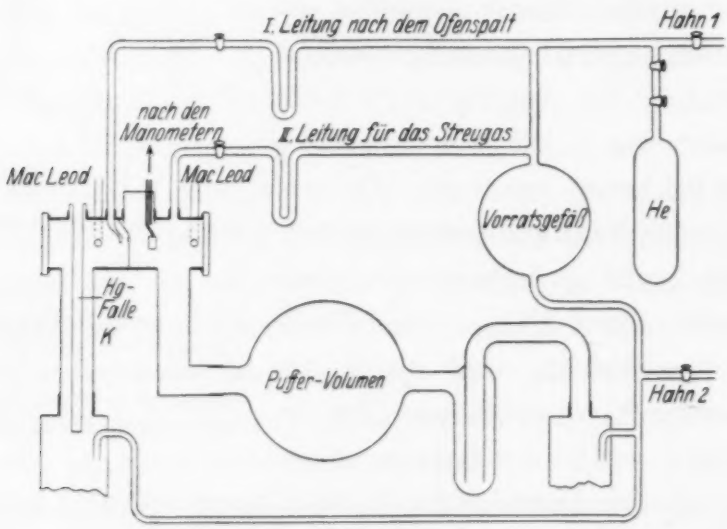


Fig. 3.

Das Helium[1]) (99,5 % rein) wurde aus der Vorratsflasche He über eine Schleuse eingelassen. Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff wurden aus Bomben entnommen und durch den Hahn 1 eingelassen. Für die Streuung von Wasserdampf in Wasserdampf mußte der Apparat etwas geändert werden. Die Vorvakuumleitungen der Pumpen führten nicht in die Vorratskugel zurück, sondern in ein blindes Ende, das in flüssige Luft tauchte. An die Vorratskugel war ein kleines Gefäß angeschmolzen, das mit Wasser gefüllt wurde und in Eiswasser tauchte.

Prüfung des Apparates. Da es sich bei den Messungen der Streuung um ein neues Meßverfahren handelte, mußte besonders geprüft werden, ob nicht Nebenerscheinungen die Messungen fälschten. Man denke an

[1]) Das Helium wurde dem Institut von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen kostenlos zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

optische Versuche in einem vollkommen weißen Raume, um eine Vorstellung von den Störungen zu bekommen, die man befürchten könnte. Da alle am Apparat beobachteten Erscheinungen verständlich sind und gesetzmäßig verlaufen, kann angenommen werden, daß bemerkbare Störungen nicht vorhanden gewesen sind.

Als *Kontrollversuch* wurde die Intensitätsverteilung der Streuung untersucht, die entsteht, wenn der Primärstrahl auf ein in der Drehachse der Spalte befindliches rundes Glasstäbchen trifft (Fig. 4). Man kann die zu erwartende Intensitätsverteilung unter der Voraussetzung berechnen, daß die Oberflächenelemente des Stäbchens die auffallenden Moleküle in einer dem Cos-Gesetz entsprechenden Verteilung wieder aussenden und findet dafür den Ausdruck $B\,(\sin\vartheta - \vartheta\cdot\cos\vartheta)$. B ist eine aus den Abmessungen des Apparates und des Stäbchens berechenbare Konstante. Der Verlauf der gemessenen Kurve stimmt gut mit der Berechnung überein, wie Fig. 4b zeigt. Der Betrag von B ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen richtig. (Es möge beiläufig erwähnt werden, daß die in Fig. 4a gezeigte Form des Vorspaltes sich bei den Streumessungen nicht bewährt hat, weil die stark zurückgebogenen seitlichen Flügel des Vorspaltes bei kleinen Streuwinkeln vom Primärstrahl getroffen werden können und dann Streuung vortäuschen. Der Spalt wurde deshalb durch den in Fig. 1 angegebenen ersetzt.)

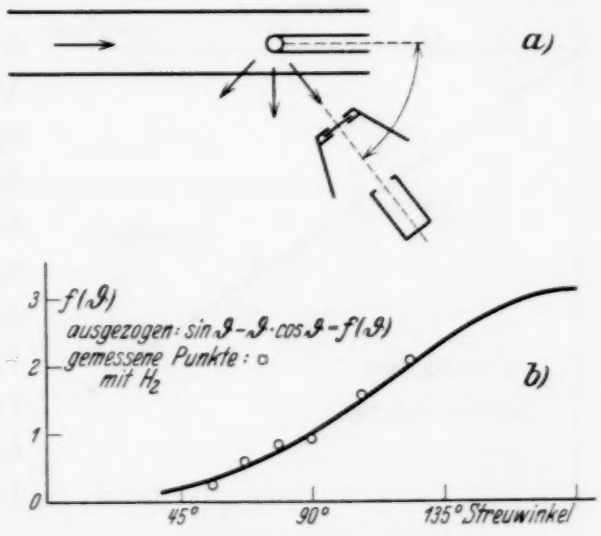


Fig. 4. Streuung an einem Glasstab.

Weitere Kontrollen. Genau wie der Spalt S_1 kann auch der Spalt S_2 eine Strahlenquelle sein, wenn nämlich der Druck im Raume I größer ist als im Raume II. Diese Strahlung ist in einer früheren Arbeit[1]) als Korrektur berücksichtigt worden. Ist umgekehrt der Druck im Raume II größer als im Raume I, so entsteht der Strahl im Raume I. Dieser Strahl hinterläßt aber auch im Raume II seine Spuren. Ein Teil *der* Moleküle fehlt, die aus der Richtung des Abbildespaltes kommen müßten. Durch die fehlenden Moleküle kann der Strahl im Raume II nachgewiesen werden. Stellt man

[1]) Fr. Knauer u. O. Stern, l. c.

den Auffänger in die Nullstellung und öffnet bei geschlossener Klappe I die Klappe II, so bekommt man eine Druckerniedrigung im Auffänger, d. h. einen negativen Ausschlag. Diese „inverse" Strahlung ist die Umkehrung, in die die normale Strahlung stetig übergeht, wenn die Druckdifferenz am Spalt ihr Vorzeichen ändert.

Bei höheren Drucken, wenn die mittlere freie Weglänge im Raume II 10 cm und kürzer wird, wächst die inverse Strahlung, ebenso wie die normale Strahlung, wegen der Zerstreuung weniger als proportional mit der Druckdifferenz. Streuung der inversen Strahlung bedeutet, daß einige Moleküle, die aus einer beliebigen Richtung kommen, durch einen Zusammenstoß innerhalb des Bereiches zwischen den Spalten S_2 und S_4 eine solche Ablenkung erfahren, daß sie vom Spalt S_2 herzukommen scheinen. Berücksichtigt man diesen Vorgang durch Multiplikation der gemessenen Ausschläge mit $e^{s/\Lambda}$ (s ist die Länge des Strahlweges zwischen S_2 und S_4), so findet man wieder Proportionalität zwischen den korrigierten Ausschlägen und den Druckdifferenzen am Spalt.

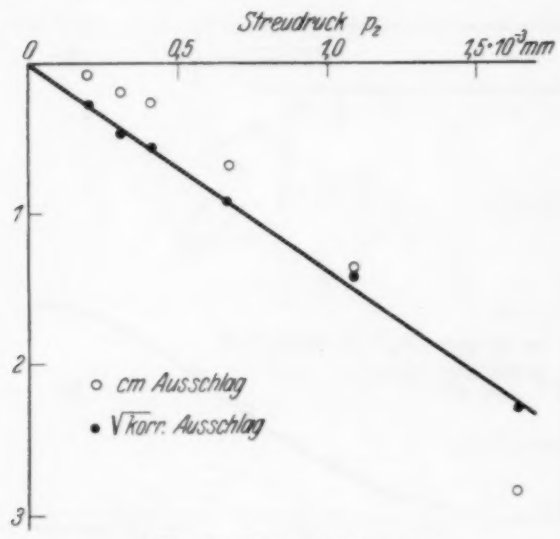


Fig. 5. Inverse Streuung.

An der inversen Strahlung kann ebenso wie an der normalen die räumliche Richtungsverteilung der Streuung nachgewiesen werden. Steht der Auffänger z. B. auf 90°, so findet man bei einem passenden Streudruck negative Ausschläge beim Öffnen der Klappe II. Sie entstehen dadurch, daß die Zusammenstöße mit den Molekülen, die vom Abbildespalt kommen müßten, nicht stattfinden und daher die Moleküle fehlen, die sonst in die Richtung des Auffängers gestreut worden wären. Die Intensität dieser Streustrahlung muß mit p_2^2 wachsen, weil die Anzahl der Zusammenstöße und auch die Intensität der inversen Strahlung dem Druck proportional sind. In Fig. 5 bedeuten die offenen Kreise die abgelesenen Ausschläge bei H_2. Die ausgefüllten Kreise geben die Quadratwurzeln aus den um die Schwächung korrigierten Ausschlägen, sie sind dem Druck proportional.

Proportionalität zwischen Streudruck und Streuintensität. Um festzustellen, ob die gemessene Streuung im wesentlichen Einfachstreuung ist, d. h. ob der überwiegende Teil der gestreuten Moleküle seine Ablenkung in einem einzigen Stoße erfahren hat, wurde die Druckabhängigkeit der

Streuung untersucht. Bei Einfachstreuung müssen Streudruck und Streuintensität einander proportional sein. Wegen der Strahlung des Abbildespaltes und wegen der Schwächung findet man die Proportionalität nicht ohne weiteres. Die Strahlung des Abbildespaltes kann bei geschlossener Klappe I gesondert gemessen werden und muß von der Strahlung bei geöffneter Klappe I abgezogen werden. Die Schwächung wird durch Multiplikation mit dem Faktor $e^{s/\Lambda}$ berücksichtigt. Mit diesen Korrektionen findet

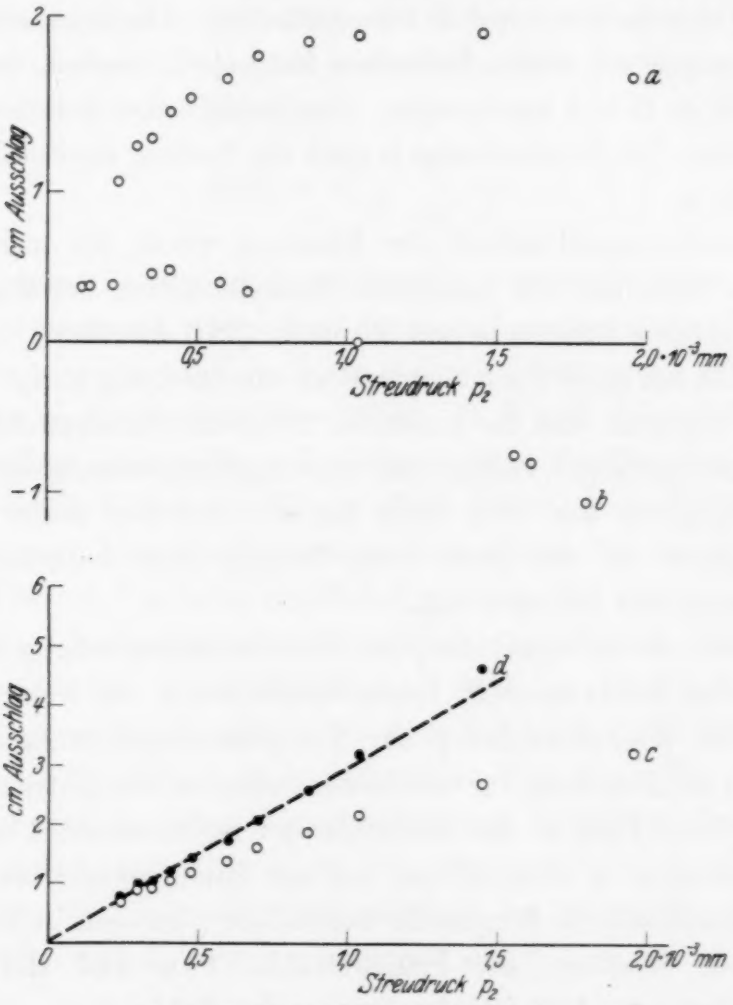


Fig. 6. Druckabhängigkeit der Streuung.

man bei kleinen Drucken Proportionalität mit dem Streudruck, bei größeren Drucken aber, wenn die mittlere freie Weglänge nicht mehr groß im Vergleich zur Strahllänge ist, wird die Streuung bei kleinen Winkeln zu groß. Bei den kleinsten Meßwinkeln konnte noch mit Einfachstreuung gerechnet werden, wenn die mittlere freie Weglänge das 1,7fache der Strahllänge war.

Fig. 6 zeigt in Kurve *a* die gemessene Gesamtintensität bei der Streuung von H_2-Strahlen in H_2-Gas, in Kurve *b* die gestreute Strahlung

des Abbildespaltes, in c die Differenz von a und b und in d die um die Schwächung korrigierte Kurve c, also die eigentliche Streuung. Sie weicht nur bei größeren Streudrucken von der Druckproportionalität ab.

Auffallend ist, daß die Kurve b erst bei einem Drucke p_2 durch Null geht, der um 10 bis 15% größer ist als p_1. Der Unterschied entsteht dadurch, daß der Druck in dem Gebiet zwischen den Spalten S_1 und S_2 tatsächlich etwas größer ist als einige Zentimeter hinter dem Ofenspalt, wo p_1 gemessen wurde, weil sich das Gas vor dem Ofenspalt staut. Das konnte durch direkte Druckmessungen mit einem Röhrchen festgestellt werden, das als Sonde in das fragliche Gebiet hineinragte. Der Strahl selbst konnte in das Rohr nicht eintreten. Die Drucke waren je nach der Stellung der Sonde bis doppelt so groß wie p_1.

Die Druckproportionalität der Streuung wurde für mehrere Winkel geprüft und innerhalb des benutzten Winkelbereiches bestätigt gefunden. Bei den kleinsten ausgemessenen Winkeln (22,5 bis 38,3°) blieb bei der Extrapolation auf $p_2 = 0$ ein kleiner Rest von Streuung übrig. Er entstand vermutlich dadurch, daß die äußersten Teile des Primärstrahles noch den Vorspalt am Auffänger trafen und eine falsche Streuung ergaben. Die Druckabhängigkeit war auch dann linear. Bei den unten mitgeteilten Streumessungen ist der Rest beim Drucke Null berücksichtigt. Die Korrektion machte bis 10% aus.

Definition der Streufunktion $f(\vartheta)$. Die Winkelverteilung der Streuung soll durch eine Funktion $f(\vartheta)$ beschrieben werden, wo ϑ der Streuwinkel ist, d. h. der Winkel zwischen der Fortpflanzungsrichtung des Primärstrahles und der Richtung, für welche die Intensität der gestreuten Moleküle betrachtet wird. $f(\vartheta)$ ist das Verhältnis der Streuintensität in einer Richtung ϑ, gemessen in Mol/cm^2 · sec auf der Einheitskugel, zu der Menge, die im Primärstrahl die Streustelle durchläuft, gemessen in Mol/sec, wenn die streuende Weglänge des Primärstrahles 1 cm und der Streudruck 1 Dyn/cm^2 beträgt. $f(\vartheta)$ ist also keine reine Zahl.

Diese Definition hat einen physikalisch anschaulichen Sinn, wenn die gestreuten Strahlmoleküle und die streuenden Gasmoleküle voneinander verschieden sind oder für sich gemessen werden können. Im Falle der Streuung eines Strahles in einem Gase von Molekülen der gleichen Art (z. B. Wasserstoffstrahl in Wasserstoffgas) verliert die Definition diesen unmittelbaren Sinn, weil die streuenden Moleküle nicht von den gestreuten unterschieden werden können und die meßbare Streuung zum Teil aus fortgestoßenen Molekülen des Streugases besteht. Da die Streuung im gleichartigen Gase aber von denselben Variablen in derselben Weise abhängt

wie die Streuung im Fremdgas, kann sie formal in derselben Weise beschrieben und aus den Messungen abgeleitet werden.

Aus Beobachtungen der Streuung unter Bedingungen, die von den Normalbedingungen der Definition abweichen, findet man die Streufunktion (abgesehen von Korrektionen), wenn man die Streuintensität J_s (Mol/cm^2), die in der Entfernung R cm von der Streustelle bei einem Streudruck von p_2 Dyn/cm^2, einem Streuwege des Primärstrahles von L cm und einer Stärke des Primärstrahles von N Mol/sec gemessen ist, auf die Einheiten der Größen R, p_2, L, N umrechnet. Man findet also die Streufunktion durch folgende Rechnung:

$$f(\vartheta) = J_s \frac{R^2}{N \cdot p_2 \cdot L}. \tag{1}$$

Die Gleichung ist bequemer auszuwerten, wenn sie etwas umgeformt wird. 1. Der Streuweg L ist bei der benutzten Anordnung vom Streuwinkel abhängig. Es wird gesetzt $L = l \cdot \sin \vartheta$, wo l die streuende Weglänge des Primärstrahles in der Stellung $\vartheta = 90^0$ ist. 2. N und J_s sind der Messung nicht unmittelbar zugänglich, weil die gestreuten Strahlen auf dem Wege von der Streustelle bis zum Auffänger durch Streuung geschwächt werden. Daher sollen statt ihrer die Galvanometerausschläge für den Primärstrahl ($\vartheta = 0$) und für die Streuung eingeführt werden. Hat der Primärstrahl an der Stelle des Auffängers den Querschnitt q cm^2 und die Intensität J_0 Mol/cm^2 sec, so gilt ohne Schwächung $N = J_0 \cdot q$. Wegen der Streuung auf dem Wege von der Streustelle bis zum Auffänger sinkt die Intensität auf $J_0' = J_0 \cdot e^{-R/\Lambda}$, daher ist zu schreiben $N = J_0' q \cdot e^{R/\Lambda}$. Die Streuintensität J_s wird in jeder Winkelstellung in demselben Verhältnis geschwächt, nämlich auf $J_s' = J_s \cdot e^{-R/\Lambda}$, also ist $J_s = J_s' \cdot e^{R/\Lambda}$. Setzt man ferner, da die Galvanometerausschläge der Intensität proportional sind, $J_0' = c \cdot \alpha_0'$ und $J_s' = c \cdot \alpha_s'$, so ergibt sich

$$f(\vartheta) = \alpha_s' \cdot \sin \vartheta \frac{R^2}{\alpha_0' \cdot p_2 \cdot q \cdot l}. \tag{2}$$

Eine Vernachlässigung ist bei dieser Berechnung insofern gemacht, als die mittlere freie Weglänge für den Primärstrahl gleich der für die Streuung gesetzt ist, was strenggenommen nicht richtig ist. Die mittlere freie Weglänge für den Primärstrahl hängt von der Breite der Spalte ab und man würde je nach der Spaltbreite verschiedene Werte für die Streufunktion erhalten. Eine Abschätzung zeigt, daß $f(\vartheta)$ zu klein wird, und daß bei den verwendeten Drucken der prozentuale Fehler in $f(\vartheta)$ etwa die

Hälfte des prozentualen Unterschiedes der mittleren freien Weglängen sein würde. Um einen Anhalt für die Größe des Fehlers zu bekommen, wurde die mittlere freie Weglänge auch aus der Druckabhängigkeit der Streuung bestimmt. Diese Bestimmung war schätzungsweise um 15% unsicher und führte zu demselben Werte wie die Schwächung des Primärstrahles. Wenn man hiernach den Unterschied der A zu 15% annimmt, so sind die unten angegebenen Zahlen für $f(\vartheta)$ um 7,5% zu klein. Der allgemeine Verlauf von $f(\vartheta)$ wird nicht beeinflußt.

Streuung des Strahles im gleichartigen Gase. Zur Messung der Streuung wurde der Auffänger in die verschiedenen Winkelstellungen gebracht und bei geöffneter Klappe I die Größe der Galvanometerausschläge beim Öffnen und Schließen der Klappe II beobachtet. Die Ausschläge betrugen bis zu 5 cm. Für jede Messung wurden fünf bis zehn Ausschläge nacheinander beobachtet, so daß die Ausschläge bei der Ablesung der Millimeter auf etwa $^1/_2$ mm und weniger genau wurden. Bei denselben Winkeln rechts und links vom Strahl waren die Ausschläge gleich groß.

Um die Strahlung des Abbildespaltes zu beseitigen, wurde p_2 so gewählt, daß bei geschlossener Klappe I in der Auffängerstellung $\vartheta = 0$ kein Ausschlag entstand. Die Druckeinstellung war sehr genau möglich. Da beim Öffnen der Klappe I der Streudruck wegen der vom Primärstrahl hereingebrachten Moleküle größer wurde, mußte er nachträglich mit Hilfe des Piranimanometers am Raume II wieder auf den Wert bei geschlossener Klappe I reguliert werden. Das Mac Leod ist umständlicher und weniger genau

Durch eine besondere Untersuchung wurde festgestellt, daß die Empfindlichkeit der zur Intensitätsmessung benutzten Manometer bei den höchsten Drucken (0,001 mg Hg) noch ebenso groß war wie bei den kleineren Drucken. Ferner hat sich gezeigt, daß die Empfindlichkeit für ein bestimmtes Gas unabhängig davon ist, ob noch ein anderes Gas gleichzeitig im Manometer ist. Die Widerstandsänderung gegenüber dem Vakuum, im ganzen genommen, ist gleich der Summe der Widerstandsänderungen, die jedes Gas für sich allein hervorrufen würde.

Bei *Wasser* entstanden besondere Schwierigkeiten. Das Mac Leod zeigte den Dampfdruck des Wassers, offenbar wegen der starken Adsorption des Wasserdampfes an den Glaswänden des Mac Leod, gar nicht an. Man bekam bei einem Wasserdampfdruck von schätzungsweise 0,001 mg Hg noch mehrere Millimeter Hanglänge. Die starke Adsorption des Wassers an den Wänden des Meß- und Kompensationsmanometers vergrößerte

die Einstelldauer der Manometer bei kleinen Drucken (ohne Streugas) auf das Drei- bis Vierfache im Vergleich zur Einstelldauer bei Gasen, die nicht stark adsorbiert werden, z. B. Sauerstoff. Bei höheren Drucken war die Einstelldauer normal. Vermutlich war bei diesen Drucken (0,001 mm Hg) die Glaswand der Manometer mit Wasser schon ziemlich gesättigt.

Die Galvanometerablesungen wurden in Gleichung (2) eingesetzt. Dabei war $R = 1{,}4$ cm, $q = 0{,}23$ cm^2 und $l = 0{,}2$ cm. q wurde rechnerisch ermittelt durch Multiplikation der Fläche des Abbildespaltes S_2 mit der zweiten Potenz des Verhältnisses der Entfernungen (Ofenspalt—Auffängerspalt) : (Ofenspalt—hinteres Ende des Abbildespaltes).

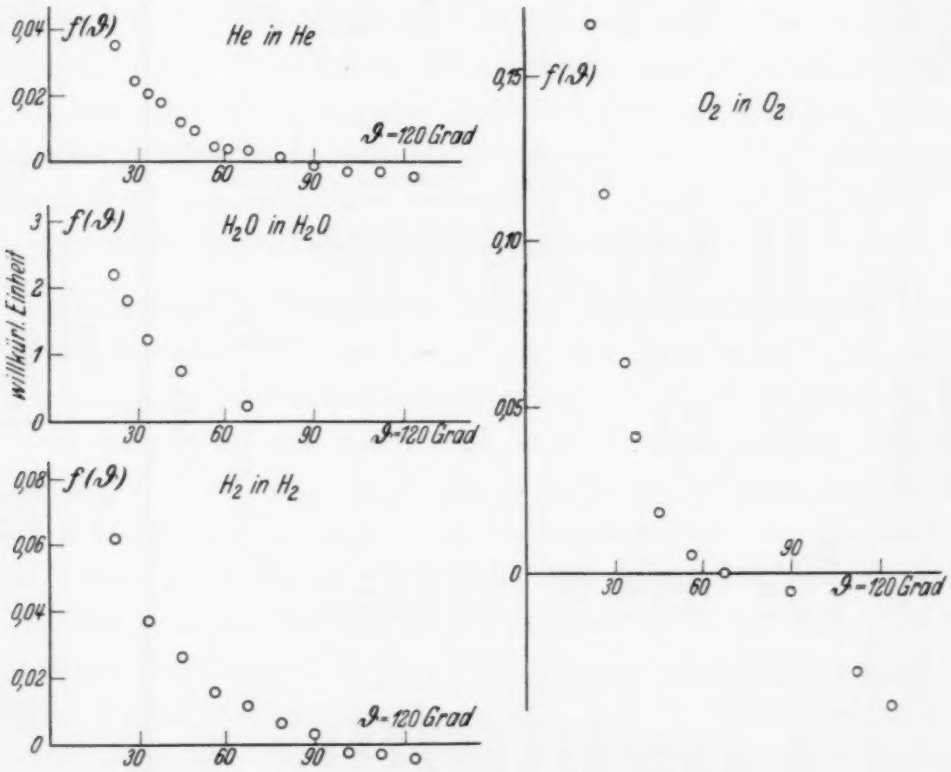


Fig. 7. Streuung im gleichartigen Gase für He, H_2O, H_2 und O_2.

Die Ablesungen der besten Messungen und die danach berechneten Streufunktionen für Helium, Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die erste Spalte unter He, H_2, O_2 und H_2O enthält die Galvanometerablesungen, die zweite Spalte bei He und H_2 die wegen der falschen Streuung beim Druck $p_2 = 0$ (siehe unter *Proportionalität zwischen Streudruck und Streuintensität*, Absatz 4) korrigierten Ausschläge, die letzte Spalte die Werte der Streufunktion. Die letzte Zeile enthält die Streudrucke, bei denen die Zahlen der Tabelle gemessen sind, die zweitletzte Zeile die mittleren freien Weglängen der Strahlmoleküle

Tabelle 1.

ϑ	Helium			Wasserstoff			Sauerstoff	Wasserdampf
Grad	a'_g	korrigiert	$f(\vartheta)$	a'_g	korrigiert	$f(\vartheta)$	$f(\vartheta)$	$f(\vartheta)$
0	863 cm			968 cm				
22,5	2,83	2,32	0,029	5,71	4,92	0,059	0,16	0,25
27				3,94	3,39	0,049		0,20
29,3	1,55	1,32	0,021					
33,7	1,14	0,96	0,017	2,33	2,00	0,036	0,063	0,14
38,3	0,89	0,78	0,016	1,84	1,68	0,033		
45	0,52		0,012	1,17		0,026	0,020	0,095
49,5	0,38		0,0095					
53,6	0,17		0,0040	0,60		0,016	0,005	
60,8	0,14		0,0038					
67,5	0,13		0,0036	0,39		0,011	0	0,029
78,8	0,04		0,0013	0,20		0,006		
90	— 0,04		— 0,0013	0,10		0,003	— 0,008	0,013
101,5	— 0,10		— 0,0032	— 0,10		— 0,003		
112,8	— 0,08		— 0,0024	— 0,11		— 0,003	— 0,035	— 0,006
124	— 0,18		— 0,0049	— 0,20		— 0,005	— 0,040	— 0,013
A	11,2 cm			6,7 cm			3,5 cm	$\sim$ 1,1 cm
p_2	$1{,}15 \cdot 10^{-3}$ mm Hg			$1{,}05 \cdot 10^{-3}$ mm Hg			2,5 bis $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg	2 bis $10 \cdot 10^{-4}$ mm Hg

Tabelle 2.

ϑ Grad	He	H_2	O_2	H_2O	ϑ Grad	He	H_2	O_2	H_2O
22,5	1,0	1,0	1,0	1,0	56,3	0,14	0,27	0,12	0,37
33,7	0,60	0,61	0,38	0,55	67,5	0,13	0,19	0,03	0,11
45	0,41	0,44			90	— 0,045	0,05		

bei einem Druck von 1 Dyn/cm². Die Zahlen für Sauerstoff und Wasserdampf sind Mittelwerte aus Messungen bei verschiedenen Drucken. Der Absolutwert der Zahlen für Wasserdampf ist unsicher, weil der Streudruck unter der Annahme geschätzt wurde, daß die Empfindlichkeit des Hitzdrahtmanometers für Wasserdampf etwa gleich der Empfindlichkeit für Stickstoff ist. Die Eichung des Manometers würde bei den hier verlangten niedrigen Drucken schwierig sein und auch nicht sehr genau werden. In Fig. 7 sind die Beobachtungen graphisch dargestellt.

Diskussion der Streuung im gleichartigen Gase. Die Deutung der Ergebnisse bei der Streuung des Strahles im gleichartigen Gase stößt auf Schwierigkeiten, weil in den Messungen die verschiedenartigsten Stoßprozesse überlagert sind. Denn es gehen die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung des Strahles und des Streugases und die räumliche Richtungsverteilung der Geschwindigkeiten des Streugases ein, und nach dem Stoße kann man nicht zwischen streuenden und gestreuten Molekülen unterscheiden. Man kann aber doch einiges aus den Kurven entnehmen.

Nur eine Folge der räumlichen Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle des Streugases sind die negativen Werte der Streufunktion bei größeren Streuwinkeln. Sie entstehen folgendermaßen: Steht der Auffänger z. B. auf 150° und denkt man sich den Strahl durch die Klappe I abgeblendet, so wird auch jetzt noch eine durch den herrschenden Streudruck bestimmte Anzahl Moleküle des Streugases aus der Richtung von der Streustelle her in den Auffänger gelangen. Läßt man den Strahl eintreten, so wird ein Teil der betrachteten Gasmoleküle Zusammenstöße mit dem Strahl erleiden, einen Zusatzimpuls in der Strahlrichtung bekommen und mit einem kleineren Winkel ϑ weiterfliegen, so daß jetzt weniger Molekäle in den Auffänger gelangen. In der Stellung $\vartheta = 180°$ ist dieser Vorgang voll wirksam, bei kleineren Winkeln werden jedoch noch Moleküle mit ursprünglich größerem ϑ nachgeliefert. Das Öffnen der Klappe II bewirkt dasselbe.

Gegen das Vorhandensein von wesentlichen Beugungsvorgängen spricht der sehr ähnliche Verlauf der Streufunktionen von Helium, Wasserstoff und Wasser im Bereich von 22,5 bis 45°, der aus der Tabelle 2 zu erkennen ist. Die hier eingetragenen Zahlen geben die Streufunktion bei größeren Winkeln, wenn die Streufunktion bei 22,5° gleich 1 gesetzt ist. Sie sind für H_2, He und H_2O bis 45° nur wenig verschieden. Wenn Beugung in diesem Bereich wesentlich wäre, dann müßte man größere Unterschiede in den Streufunktionen erwarten, entsprechend der Verschiedenheit der

Quotienten von Wellenlänge zu Atomdurchmesser (bei He $0{,}57 \cdot 10^{-8}/2{,}0 \cdot 10^{-8} = 0{,}28$, bei H_2 $0{,}81 \cdot 10^{-8}/2{,}4 \cdot 10^{-8} = 0{,}34$, bei O_2 $0{,}20 \cdot 10^{-8}/2{,}9 \cdot 10^{-8} = 0{,}069$ und bei H_2O $0{,}27 \cdot 10^{-8}/2{,}9 \cdot 10^{-8} = 0{,}093$). Vermutlich wird die Beugung durch die dreifache Mittelung über Geschwindigkeitsverteilungen vollständig verdeckt.

Den Abweichungen von einem glatten Kurvenverlauf, die an den Kurven zu erkennen sind und die eine Andeutung von Beugung sein könnten, kann kein Wert beigelegt werden, weil sie nicht größer als die Beobachtungsfehler sind.

Ein Zusammenhang des Kurvenverlaufs der verschiedenen Gase mit ihren Sutherlandschen Konstanten ist nicht mit Sicherheit zu erkennen.

Die Streuung an Quecksilberatomen. Der erforderliche Druck des Quecksilberdampfes im Raume II wurde dadurch hervorgebracht, daß die Quecksilberfalle an der Pumpe des Raumes II anstatt mit flüssiger Luft mit Wasser von 0 bis 12° C beschickt wurde. Der Quecksilberdruck wurde aus der Widerstandsänderung bestimmt, die das Hitzdrahtmanometer beim Ausfrieren des Quecksilbers anzeigte. Das Manometer war für Quecksilberdampf geeicht. Der Druck ergab sich gleich dem Sättigungsdruck bei der Temperatur des Wasserbades.

Die Strahlung des Abbildespaltes wurde in derselben Weise wie bei der Streuung im gleichartigen Gase durch einen geeigneten Zusatzdruck des Strahlgases unschädlich gemacht. Die richtige Einstellung des Druckes wurde an dem Verschwinden des Strahles in der Stellung $\vartheta = 0$ bei geschlossener Klappe I kontrolliert. Die inverse Strahlung von dem Unterschied des Quecksilberdruckes in den Räumen I und II war unmeßbar klein.

Unter diesen Umständen wurde neben der Streuung an Quecksilber zugleich die Streuung am gleichartigen Gase gemessen. Um die beiden Streuungen trennen zu können, wurde angenommen, daß die gemessene Streuung sich additiv aus der Streuung am Quecksilber und am zugesetzten Gase zusammennsetzt, nach der Gleichung

$$J_s = \frac{N L}{R^2} \cdot (p_a \cdot f_a(\vartheta) + p_b \cdot f_b(\vartheta)), \tag{3}$$

wo die Indizes a bzw. b andeuten sollen, daß die durch sie bezeichneten Größen sich auf das Quecksilber bzw. auf das Zusatzgas beziehen sollen. Führt man die bei der Streuung am gleichartigen Gas vorgenommene Umrechnung auch hier durch, so findet man

$$f_b(\vartheta) = \alpha_s' \cdot \sin\vartheta \cdot \frac{R^2}{\alpha_0' \cdot q \cdot p_b \cdot l} - \frac{p_a}{p_b} \cdot f_a(\vartheta). \tag{4}$$

Da $f_a(\vartheta)$ bekannt ist, kann $f_b(\vartheta)$ hiernach berechnet werden. Die so ermittelten Streufunktionen für He und H_2 sind in Fig. 8a und 8c dargestellt. Bei den kleinsten Streuwinkeln ist wieder wegen der Streuung bei $p_2 = 0$ eine Korrektion angebracht worden.

Die mittlere freie Weglänge ist aus der Schwächung des Primärstrahles durch den Quecksilberdampf bestimmt worden. Sie betrug für Helium in Hg-Dampf 6,2 cm, für Wasserstoff in Hg-Dampf 3,9 cm bei einem Druck von 1 Dyn/cm^2.

Diskussion der Streuung an Quecksilberatomen. Die Streukurven für Wasserstoff und Helium sind bei großen Winkeln ähnlich, bei kleinen Winkeln zeigt sich ein charakteristischer Unterschied. Der Unterschied tritt noch deutlicher hervor, wenn man die in eine ganze Kugelzone unter dem Winkel ϑ hineingestreute Menge in Abhängigkeit vom Streuwinkel aufträgt, was in Fig. 8b und 8d geschehen ist (dick gezeichnete Kurven). Die Heliumkurve besitzt bei 40° ein Maximum.

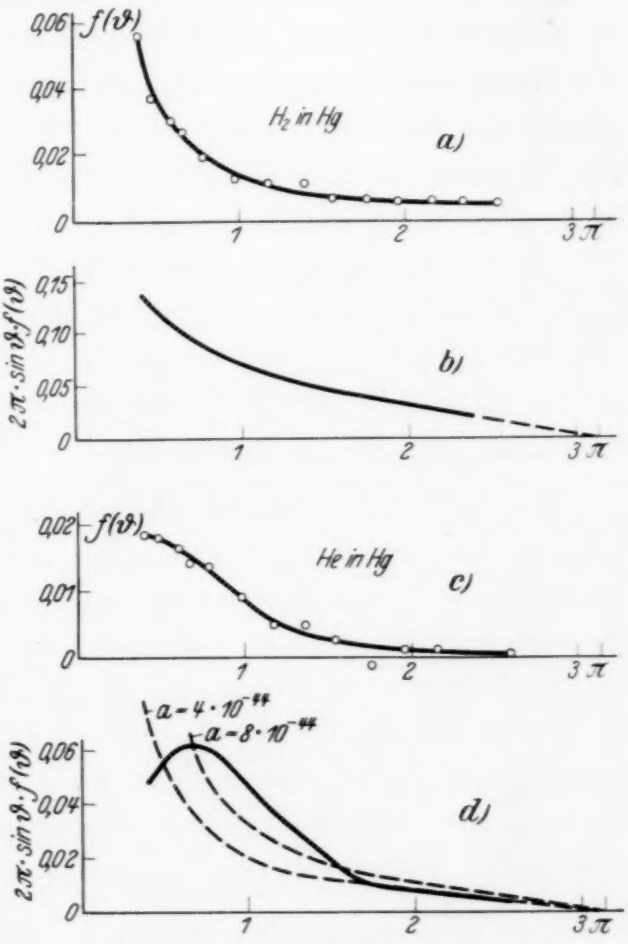


Fig. 8. Streuung von He und H_2 im Hg.

Auf den *Verlauf der Streukurven bei kleineren Winkeln* als den ausgemessenen kann man schließen, wenn man die in den Messungen erfaßte gestreute Menge, die numerisch durch $\int_{\vartheta_1}^{2\pi} 2\pi \cdot \sin\vartheta \cdot f(\vartheta)\, d\vartheta$ ermittelt werden kann, mit der Schwächung des Primärstrahles vergleicht. Die Schwächung des Primärstrahles liefert zunächst die mittlere freie Weglänge der Strahlmoleküle. Dabei gelten als gestreut nur solche Moleküle, die um mehr als einen Grenzwinkel ϑ_2 abgelenkt sind. ϑ_2 hängt von den Maßen des Strahles ab, ϑ_2 war etwa 10°. Aus der mittleren freien Weglänge kann

man den Verlust berechnen, den der Primärstrahl auf 1 cm seines Weges erleidet, er ist $1 - e^{-1/\Lambda}$. Dieser Verlust muß aber gleich $\int_{\vartheta_2}^{2\pi} 2\pi \cdot \sin\vartheta \cdot f(\vartheta)\, d\vartheta$ sein, das ist die in den Winkelbereich von ϑ_2 bis 2π gestreute Menge. Die aus der Schwächung berechnete Menge ist bei Helium 2,5 mal so groß, bei Wasserstoff zweimal so groß wie die in den Streumessungen erfaßte Menge. Daraus ist zu schließen, daß die Streufunktionen beider Gase für Streuwinkel kleiner als 22,5° noch stark ansteigen müssen.

Grundsätzlich kann nur eine wellenmechanische Theorie von den Vorgängen Rechenschaft geben, die bei der Streuung beobachtet werden. Eine Theorie, die auch die Kräfte zwischen den Molekülen berücksichtigt, ist noch nicht veröffentlicht worden.

Die *Theorie von Mizushima*[1]), die in dem durch die Messungen prüfbaren Wellenlängenbereiche die Moleküle zu runden, undurchlässigen Scheiben idealisiert, liefert für die Streuung Werte, die etwa ein Viertel der beobachteten sind, wenn man für die Größe der Atome die aus der Gastheorie folgenden Zahlen einsetzt.

Wie weit eine *klassische Theorie* den Vorgängen gerecht wird, kann man an der Größe des Verhältnisses λ/d (λ de Broglie-Wellenlänge der Strahlung, d Durchmesser der streuenden Zentren) übersehen. Setzt man für λ die wahrscheinlichste Wellenlänge des Strahles[2]), und $d = 3 \cdot 10^{-8}$ cm bei Quecksilber, so findet man für Helium $\lambda/d = 0{,}57 \cdot 10^{-8}/3 \cdot 10^{-8} = 0{,}13$, für Wasserstoff $= 0{,}81 \cdot 10^{-8}/3 \cdot 10^{-8} = 0{,}27$. Man befindet sich also bei den Messungen in dem Übergangsgebiet, wo Wellenerscheinungen schon bemerkbar werden, wo aber die klassische Theorie noch eine ungefähre Orientierung ermöglicht. Darum soll eine Diskussion auf klassischer Grundlage durchgeführt werden.

Rein klassisch kann der Streuprozeß in Analogie gesetzt werden zum Stoß zwischen elastischen Kugeln ohne oder besser mit einem Kraftfelde. Der Streuung von He- oder H_2-Molekülen an Hg-Atomen würde modellmäßig die Reflexion eines Bündels leichter, bewegter Kugeln an schweren Kugeln entsprechen. Bei Kugeln ohne Fernkräfte ist die Streuintensität in allen Richtungen gleich groß, es ist: $f(\vartheta) = \frac{(R_1 + R_2)^2}{2} \frac{\mathfrak{N}}{R\,T}$ (R_1, R_2 Radien der Kugeln, $\mathfrak{N} = 6 \cdot 10^{23}$ Anzahl der Moleküle im Mol, $R = 8{,}3 \cdot 10^7$ allgemeine Gaskonstante, T absolute Temperatur).

---

[1]) l. c.
[2]) I. Estermann u. O. Stern, ZS. f. Phys. **61**, 124, 1930.

Bei *großen Winkeln* zeigen die Messungen konstante Streuintensität (Fig. 8a und 8c). Das würde bedeuten, daß die stark abgelenkten Moleküle an einer sehr steilen Potentialfront fast wie elastische Kugeln reflektiert werden. Mit der angegebenen Gleichung kann man aus der gemessenen Streuintensität $R_1 + R_2$ berechnen. Man findet bei Wasserstoff $R_1 + R_2 = 2{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm (aus A $4{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm, gastheoretisch $2{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm), bei Helium $R_1 + R_2 = 1 \cdot 10^{-8}$ cm (aus A $3{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm, gastheoretisch $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm).

Bei *kleinen Winkeln* geben die Messungen ein starkes Ansteigen der Intensität, im Gegensatz zum Verhalten elastischer Kugeln ohne Kraftfeld. Das Überwiegen der kleinen Ablenkungen ist auf die molekularen Kraftfelder zurückzuführen.

Bei einer *abstoßenden Kraft* von der Form $a \cdot r^{-5}$ (r Abstand der Mittelpunkte) würde eine Intensitätsverteilung bestehen, wie sie (mit $a = 4 \cdot 10^{-44}$ und $a = 8 \cdot 10^{-44}$) in Fig. 8c durch die punktierten Linien dargestellt ist. Für den Strahl wurde statt mit der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung mit einer einheitlichen Geschwindigkeit gleich der mittleren gerechnet. Mit diesem einfachen Kraftgesetz kann man die gemessenen Kurven dem Charakter nach im wesentlichen wiedergeben. Man erhält den Anstieg bei kleinen Winkeln, allerdings zu stark, und auch die fast konstanten Werte bei großen Winkeln. Daß spezielle Einzelheiten — die richtige Steilheit des Anstieges, der Buckel der Heliumkurve — wiedergegeben werden, kann man nicht erwarten, unter anderem auch aus dem Grunde, weil sich zwei Atome in großer Entfernung anziehen und in kleiner Entfernung abstoßen, während in der Rechnung durchweg Abstoßung vorausgesetzt war. Bemerkenswert ist, daß die Intensität bei Kugeln mit Kräften (gleichgültig, ob anziehenden oder abstoßenden) für kleine Ablenkungen, auch in der Darstellung $2\pi \sin \vartheta f(\vartheta)$, immer mehr ansteigt.

(Mitteilung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Multiplex-Stufengitter[1]).

Von **Ernst Lau** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1932.)

Es wird ein Stufengitter beschrieben, bei dem zwei verschiedene Stufendicken abwechselnd ineinandergebaut sind. Es ist möglich, Stufengitter mit größerer Auflösung als bisher zu bauen. Die bei der Konstruktion berücksichtigten Grundsätze werden diskutiert.

Bei dem Michelsonschen Stufengitter[2]) sind bisher stets gleich dicke Stufen verwendet worden. Die Grenze der Leistungsfähigkeit dieser Stufengitter ist bedingt durch die Zahl genau gleich dicker Stufen, die technisch hergestellt werden können. Sie scheint zwischen 30 und 40 Stufen zu liegen. Die Beschränkung auf eine Stufendicke liegt aber keineswegs im Wesen des Stufengittergedankens. Es ist vielmehr, wie im folgenden gezeigt wird, auch mit verschiedenen Stufendicken möglich, eine einheitliche Interferenzerscheinung zu erzielen. Voraussetzung dafür ist, daß alle erzeugten Interferenzen in den gleichen Winkel fallen und daß die Dispersion aller Interferenzen die gleiche ist. Um die Dispersion konstant zu halten, ist es nur nötig, das Verhältnis von Stufenhöhe (s) zu Stufendicke (D) konstant zu halten; denn die Dispersion ist bei gleichem Winkel nur abhängig von dem Verhältnis s/D.

Auf Grund dieser Erwägung wurde der Bau eines Stufengitters folgender Art vorgeschlagen (Fig. 1). Es wechseln dauernd zwei Stufen verschiedener Dicke a und b ab. Die Theorie eines solchen Stufengitters läßt sich sehr leicht entwickeln. Man kann annehmen, daß zwei gleiche Stufengitter von der Dicke $a + b = c$ bzw. $b + a = c$ ineinander gebaut sind. Die Intensitäten dieser beiden identischen Stufengitter addieren sich[3]). Diese beiden Stufengitter haben aber gegeneinander den Gangunterschied a bzw. b. Es überlagert sich also der Intensitätsverteilung, wie sie durch die beiden identischen Stufengitter erzeugt wird, noch eine sinusförmige Periode, die dem Gangunterschied a bzw. b entspricht. Diese Sinusperiode hat für

---

[1]) Nach einem Vortrag auf dem Physikertag in Nauheim.

[2]) Vgl. G. Hansen in Gehrckes Handbuch der phys. Optik **2**, 191, 1927.

[3]) Damit die beiden Stufengitter auch in der Intensität und dem Beugungsbild gleich sind, wird die höhere Stufe durch eine schwarze Glasplatte soweit abgedeckt, daß die gleichen Öffnungen entstehen.

jeden Trabanten, entsprechend der Dispersion, einen anderen Ausgangspunkt. Wenn also s/D konstant gehalten wird, wird auf diese Weise bewirkt, daß die einzelnen Ordnungen der Stufengitter c in verschiedener Intensität erscheinen. Innerhalb der einzelnen Ordnung überlagert sich jedoch kein störender Intensitätsgang. Bei einer Diskussion des Intensitätsverhältnisses der verschiedenen Ordnungen ist es gleichgültig, ob man die Sinusperiode dem Gangunterschied a oder b entsprechen läßt. Wir haben drei verschiedene Streifensysteme vor uns. Der Abstand der Interferenzstreifen ist umgekehrt proportional dem Gangunterschied. Das eine Streifensystem entspricht dem Gangunterschied a, der Abstand zweier Streifen sei a', das zweite b' entspricht dem Gangunterschied b, das dritte c' entspricht dem Gangunterschied c. Da $c = a + b$, gilt die Beziehung $c' = \frac{a'\,b'}{a' + b'}$[1]). Die Formel für c' bezeichnet zugleich die Schnittpunkte der Sinusperioden[1]). Die

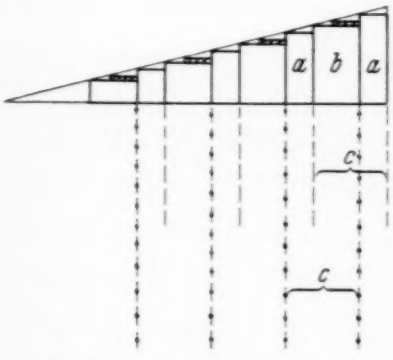


Fig. 1. Stufengitter mit zwei verschiedenen Stufendicken.

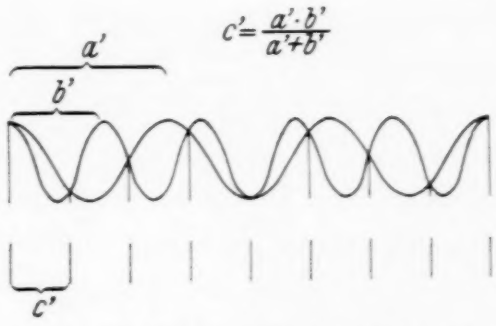


Fig. 2. Das Intensitätsverhältnis benachbarter Ordnungen.

scharfen Streifen c' liegen demnach an Schnittpunkten der Sinuskurven von der Periode a' und b'. Es ist also für die sich ergebende Intensität der einzelnen Ordnungen des Stufengitters ganz gleich, ob man als Überlagerungsstreifen a' oder b' ansetzt (vgl. Fig. 2), da an den Schnittpunkten ja die gleiche Intensität besteht[2]).

[1]) Bei einer trigonometrischen Ableitung der Schnittpunkte zweier Sinuskurven mit gleicher Amplitude ergab sich außer dem obigen noch der Wert $\frac{a' - b'}{a'\,b'}$; diese Schnittpunkte haben hier keine physikalische Bedeutung, weil an diesen Stellen keine Energie von dem Stufengitter geliefert wird. Diese Überlegungen wurden gemeinsam mit Herrn Dr. Johannesson durchgeführt.

[2]) Herr v. Laue machte in der Diskussion auf dem Physikertag in Nauheim darauf aufmerksam, daß ähnliche Probleme in den Röntgendiagrammen in der Definition des „Strukturfaktors" bereits bewältigt sind (vgl. M. v. Laue, Wellenoptik in Encyklopädie der math. Wissenschaften **3**, 479, 1926.

Für die Wahl des Dickenverhältnisses von a zu b sind zwei Gesichtspunkte maßgebend. Erstens muß man dafür sorgen, daß überhaupt in das Beugungsbild des einzelnen Spaltes helle Ordnungen hineingebracht werden, zweitens daß hin und wieder neben hellen Ordnungen Nachbarordnungen ausgelöscht werden. Würde man z. B. das Dickenverhältnis 10 : 9 wählen, so würden die Perioden a' und b' nur wenig voneinander abweichen und es würde ähnlich wie bei Schwebungen ein langsamer Gang den Ordnungen c' überlagert werden. Es würden dann immer mehrere geschwächte Ordnungen und mehrere verstärkte Ordnungen abwechseln. Fallen die geschwächten Ordnungen in das Beugungsbild, so erhält man schwache Intensitäten und schlechte Bilder. Bei den stärkeren Maximis erhielte man nebeneinanderliegende Ordnungen des Stufengitters c ohne Auslöschung einer dazwischenliegenden Ordnung. Praktisch brauchbar ist z. B. das Dickenverhältnis 1 : 1,7, weil hierbei gute und unterdrückte Ordnungen relativ schnell abwechseln und dadurch bewirkt wird, daß gute Maxima in das Beugungsbild fallen und daneben Ordnungen ausgelöscht werden.

Die Firma Halle Nachf. hat ein derartiges Stufengitter in ausgezeichneter Qualität von insgesamt 56 Stufen erbaut[1]). Die Stufenhöhen sind 1 und 1,7 cm. Wir haben dasselbe zunächst in Durchsicht erprobt und geben zwei Aufnahmen der Linie Hg 5461 wieder. Fig. 4 gibt eine Aufnahme in normaler Stellung des Stufengitters in dem bei Verwendung des Stufengitters üblichen Strahlengang. Zufällig wird gerade die mittlere Ordnung fast völlig ausgelöscht[2]). Ich habe sie durch ein Kreuz gekennzeichnet. Rechts und links sind je eine ungestörte Ordnung. Die Querlinien verbinden zusammengehörige Linien einer Ordnung. Dem ganzen Bild ist, wie auch sonst beim Stufengitter, ein Beugungsbild, das durch die einzelnen Stufen erzeugt wird, überlagert; dieses verursacht die starke Abschwächung der weiteren Ordnungen rechts und links. Dieselben sind auf der Figur nur schwach zu sehen. Stellt man den Spalt schräg zu den Öffnungen des Stufengitters, so ergibt sich Fig. 5. Hier übersieht man mehrere Ordnungen gleichzeitig und kann das Intensitätsspiel der Ordnungen leichter übersehen. An den mit Kreuzen versehenen Stellen fallen Ordnungen aus. Längs des Spaltbildes erhält jede Linie innerhalb einer Ordnung die ihr zukommende volle Intensität. Ein Gebrauch des Stufengitters in dieser Stellung des Spaltes zu den Stufen erscheint ganz allgemein zweckmäßiger

[1]) Herr Dr. Ritter hat durch sein Interesse und die Bereitwilligkeit, das Stufengitter zu bauen, die Arbeit wesentlich gefördert.

[2]) Die Lage der ausgelöschten Ordnungen ist bei jeder Linie anders.

als die sonst übliche Anordnung, weil man den Intensitätsgang, der durch das Beugungsbild erzeugt wird, ausschalten kann.

Um die Anwendungsmöglichkeiten des neuen Apparates zu übersehen, interessiert das Auflösungsvermögen $\delta\lambda$ im Verhältnis zum Dispersions-

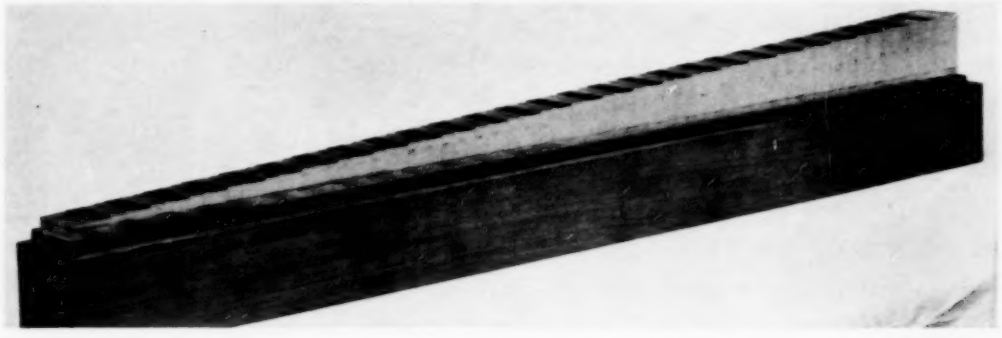


Fig. 3. Das von der Firma Halle Nachf. angefertigte 56 Stufen enthaltende Gitter.

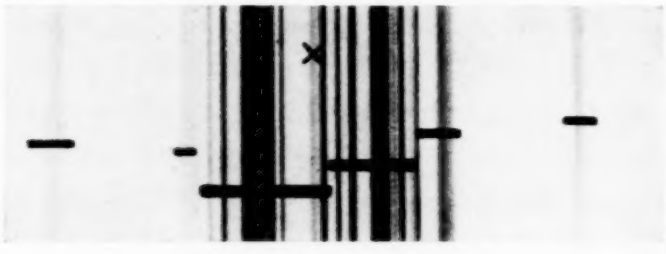


Fig. 4. Aufnahme der Linie Hg 5461, etwa 8fach vergrößert.



Fig. 5. Aufnahme derselben Linien bei schräggestelltem Spalt, etwa 2fach vergrößert.

gebiet $\Delta\lambda$. Dieses $\Delta\lambda/\delta\lambda$ beträgt in unserem Fall entsprechend der Stufenzahl 56. Es kann aber leicht auf 70 gebracht werden. Diese Zahl ist kleiner als die des Multiplex-Interferenzspektroskops, die 200 beträgt, aber höher als die eines Petrot-Fabry-Etalons[1]). Als Dispersionsgebiet ist hierbei das

[1]) Vgl. hierzu E. Lau u. E. Ritter, ZS. f. Phys. **76**, 198, 1932.

Doppelte eines Stufengitters von der Höhe c angesetzt. Die Tatsache, daß auch das einfache Dispersionsgebiet von c vorkommt, ermöglicht mit einer Aufnahme eine Zuordnung der Linien zu einer Ordnung. Es werden also durch eine einzige Aufnahme zwei Aufnahmen mit verschiedenen Stufengittern ersetzt.

Das Stufengitter hat den bekannten Vorzug, daß bei Gebrauch als Reflexionsgitter bis zum extremsten Ultraviolett $\Delta\lambda/\delta\lambda$ konstant bleibt, während beim Perot-Fabry- und beim Multiplex-Interferenzspektroskop das Auflösungsvermögen im Ultraviolett wegen der Abnahme der Reflexion[1]) der Verspiegelungen im Ultraviolett absinkt. Infolge dieser Tatsache dürfte das neue Stufengitter besonders für vergleichende Untersuchungen der Resonanzbreite von Spektrallinien geeignet sein.

Die mit unserem Modell tatsächlich erreichte Auflösung bei der Linie 5461 beträgt etwa 700000. Dies geht daraus hervor, daß auf dem Original unserer Aufnahme und besonders bei okularer Betrachtung des Bildes bereits Andeutungen der Auflösung der Hauptlinie 5461 zu sehen sind. Daß die auf der Fig. 4 rechts neben der Hauptlinie liegenden zwei engen Linien, die einen Abstand von etwa 0,02 Å haben, so gut getrennt sind, beweist[2]), daß die Auflösung wesentlich größer als 300000 ist. Auch diese Tatsache spricht also für unseren obigen Wert. Bemerkenswert ist ferner, daß der Trabant $\Delta\nu = -285$[3]), der dicht bei dem auf der Fig. 4 links neben der Hauptlinie liegenden Trabanten liegt, sich auch hier als unsymmetrische Verbreiterung nach der Hauptlinie zu bemerkbar macht. Bei Reflexion dürfte die Auflösung des neuen Stufengitters etwa 2,8 Millionen betragen.

Anmerkung bei der Korrektur. Stellt man zwei verschiedene Stufengitter hintereinander, so dürften ähnliche Verhältnisse auftreten wie bei hintereinandergestellten Perot-Fabry-Etalons. Es wird jedoch die Dispersion der gut koinzidierenden Ordnungen vergrößert.

[1]) Einen wesentlichen Fortschritt hat Herr Hochheim erzielt, indem er gute Ultraviolettspiegel erzeugt.

[2]) Unter Berücksichtigung des Dopplereffektes.

[3]) Vgl. P. Görlich u. E. Lau, ZS. f. Phys. **77**, 750, 1932.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Zur Theorie des Multiplex-Stufengitters.

Von **P. Görlich** in Dresden.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. November 1932.)

Es wird gezeigt, wie in einfacher Weise Dispersion und Auflösungsvermögen des Multiplex-Stufengitters berechnet werden können.

Das in vorstehender Arbeit von E. Lau beschriebene Multiplex-Stufengitter läßt sich theoretisch wie das gewöhnliche Michelsonsche Stufengitter[1]) behandeln. Der Gangunterschied der Strahlen I und II (Fig. 1) ist

$$n\lambda = (\mu - 1)\, a + s\,\vartheta \tag{1}$$

und der Strahlen II und III

$$m\lambda = (\mu - 1)\, ca + cs\,\vartheta \tag{2}$$

bei senkrechter Inzidenz und kleinem ϑ (μ Brechungsindex). Das Verhältnis Stufenhöhe s bzw. cs zur Stufendicke a bzw. $b = ca$ ist, wie Lau bemerkt, wegen der Dispersion konstant. Nimmt man an, daß

$$\frac{mn}{m+n}\lambda = \frac{c\,[a\,(\mu - 1) + s\,\vartheta]}{1 + c} \tag{3}$$

aus (1) und (2) gilt[2]), so erhält man für ϑ Gleichung (4)[3]):

$$\vartheta = \frac{(1+c)\,\dfrac{mn}{m+n}\,\lambda}{cs} - \frac{(\mu - 1)\, a}{s}. \tag{4}$$

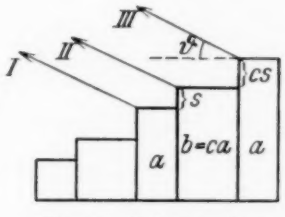


Fig. 1. Schema des Multiplex-Stufengitters.

Die Dispersion findet man durch Bilden des Quotienten

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}\lambda} = \frac{(1+c)\,\dfrac{mn}{m+n}}{cs} - \frac{a}{s}\,\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}\lambda} = \frac{1}{s}\left(\frac{(1+c)\,\dfrac{mn}{m+n}}{c} - a\,\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}\lambda}\right). \tag{5}$$

Setzt man noch die angenäherten Werte

$$n = (\mu - 1)\,\frac{a}{\lambda} \quad \text{und} \quad m = (\mu - 1)\,\frac{c\,a}{\lambda}$$

[1]) A. A. Michelson, Astrophys. Journ. **8**, 36, 1898; Journ. de phys. **8**, 305, 1899; E. Gehrcke, Handb. d. phys. Opt. Bd. I und II; H. Kayser, Handb. d. Spektroskop. Bd. I; P. P. Koch, Ann. d. Phys. **34**, 377, 1911.

[2]) Siehe E. Lau, vorstehende Arbeit.

[3]) Im Falle des Michelsonschen Gitters ist $m = n$ und $c = 1$.

in (5) ein, so beträgt der Wert für die Dispersion

$$\lambda \frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}\lambda} = \frac{a}{s}\left[(\mu - 1) - \lambda \frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}\lambda}\right] = \frac{a}{s} e \tag{6}$$

und für die Auflösung

$$\frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda} = \frac{s\,\mathrm{d}\vartheta}{a e}. \tag{7}$$

Sind k Stufen der Breite s und l Stufen der Breite cs vorhanden, folgt für $\mathrm{d}\vartheta$ aus der Gittertheorie

$$\mathrm{d}\vartheta = \frac{\lambda}{s(k + cl)}$$

($ks + cls$ = Breite des Strahlenbündels) und somit für das Auflösungsvermögen

$$\frac{\lambda}{\mathrm{d}\lambda} = \frac{a(k + cl)}{\lambda} e. \tag{8}$$

Fallen die Strahlen unter dem Winkel ε gegen das Einfallslot ein, so müssen natürlich an Stelle von (1) und (2) die Gleichungen

$$n\lambda = a\left[\frac{\mu^2 - \sin\varepsilon \sin\vartheta}{\sqrt{\mu^2 - \sin^2\varepsilon}} - \cos\vartheta\right] + s(\sin\vartheta - \sin\varepsilon) \tag{1a}$$

und

$$m\lambda = c\,a\left[\frac{\mu^2 - \sin\varepsilon \sin\vartheta}{\sqrt{\mu^2 - \sin^2\varepsilon}} - \cos\vartheta\right] + c\,s(\sin\vartheta - \sin\varepsilon) \tag{2a}$$

als Ausgangsgleichungen verwendet werden.

Über den Zusammenhang zwischen der Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit und der geometrischen Struktur eines Moleküls.

Von **H. A. Stuart** und **H. Volkmann** in Königsberg.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1932.)

Es wird für eine Reihe von Benzolderivaten mit schon bekannter Struktur die Kerrkonstante des Dampfes gemessen und daraus die Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit, das optische Polarisationsellipsoid, berechnet. Für diese charakteristische Konstante eines Moleküls wird eine anschauliche Definition gegeben. Ein eingehender Vergleich der geometrischen Struktur mit dem optischen Polarisationsellipsoid zeigt, daß zwischen beiden sehr einfache und anschauliche quantitative Beziehungen bestehen, und zwar gerade diejenigen, die von der Silbersteinschen Theorie der atomaren Dipole gefordert werden. Damit ist bewiesen, daß diese Theorie auch in schwierigeren Fällen bei der Bestimmung von Molekülstrukturen nach der Kerreffektmethode als empirisch gut gesicherte Arbeitshypothese benutzt werden darf. Ferner wird gezeigt, daß es möglich ist, in geeigneten Fällen das Polarisationsellipsoid eines Moleküls vorauszuberechnen.

I. Einleitung.

Mit Hilfe von Messungen des elektrooptischen Kerreffektes und des ·polarisationsgrades bei der molekularen Lichtzerstreuung an Gasen ·d Dämpfen läßt sich für zahlreiche Moleküle das optische Polarisations·ipsoid[1]), d. h. die Anisotropie der Polarisierbarkeit bestimmen[2]). Aus ·ssen Symmetrieeigenschaften folgt dann in vielen Fällen sofort die Struktur des Moleküls. Häufig sind diese Schlüsse nur mit Hilfe einer besonderen Arbeitshypothese, der bekannten Silbersteinschen Theorie, möglich, die die Anisotropie der Polarisierbarkeit eines aus mehreren Atomen bestehenden Moleküls auf die Wechselwirkung der in den einzelnen Atomen induzierten Momente zurückführt. In solchen Fällen ist der Schluß auf die Struktur nur dann einwandfrei, wenn die Silbersteinsche Theorie den Zusammenhang mit der optischen Anisotropie wenigstens genähert richtig wiedergibt.

Die Richtigkeit oder zumindest die Brauchbarkeit dieser Theorie ist wiederholt qualitativ belegt worden, so z. B. von Silberstein[3]),

[1]) Wegen der Definition des Polarisationsellipsoids vgl. Abschnitt III.

[2]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **55**, 358, 1929; **59**, 13, 1929; **63**, 533, 1930; H. A. Stuart u. H. Volkmann, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 429, 1932.

[3]) L. Silberstein, Phil. Mag. **33**, 92, 215, 521, 1927.

Ramanathan[1]) und Havelock[2]) durch Rechnungen an zwei- und dreiatomigen Molekülen. Auch direkte Beobachtungen, z. B. solche des Vorzeichens des Kerreffektes von Methylchlorid und Chloroform bestätigen die Theorie[3]).

Jedenfalls ist bis heute kein Fall bekannt, wo diese Theorie mit der Erfahrung in Widerspruch steht[4]). Trotzdem kann man vom theoretischen Standpunkt aus gegen sie den Einwand machen, daß sie auf zu einfachen klassischen Vorstellungen beruhe, um richtig sein zu können. Nun ist für unsere Schlüsse auf die Struktur der Moleküle, die nur qualitativer Natur sind (wir diskutieren gewinkelte oder gestreckte Formen, Tetraeder oder Pyramide, freie oder beschränkte Drehbarkeit und dergleichen), eine strenge Gültigkeit der Silbersteinschen Theorie gar nicht nötig, es genügt vollkommen, wenn sie, ohne die feineren Züge zu erfassen, die Verhältnisse genähert wiedergibt. Daß die Theorie das leistet, soll in dieser Arbeit systematisch an der Erfahrung bewiesen werden. Dazu war es nötig, an einer Reihe von Molekülen mit bekannten Strukturen den Zusammenhang ihrer Struktur mit der aus Messungen berechenbaren Anisotropie der Polarisierbarkeit zu studieren. Hierzu eignen sich besonders solche ebenen Benzolderivate, bei denen die Lage der optischen Hauptachsen eindeutig aus der geometrischen Symmetrie des Moleküls folgt.

Wir werden zeigen, daß unsere Ergebnisse die Brauchbarkeit der Silbersteinschen Theorie ganz ausgezeichnet bestätigen, so daß man in vielen Fällen in der Lage ist, aus der optischen Anisotropie einwandfrei auf die geometrische Struktur zu schließen.

II. Ergebnis der Messungen.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie bei den früheren Untersuchungen. Durch weitere Entwicklung der Glasapparatur in Zusammenarbeit mit der Firma Schott & Gen. in Jena ist es uns gelungen, Dämpfe bis zu Temperaturen von 235° C zu untersuchen. Damit wurde auch eine Messung der Kerrkonstanten von dampfförmigem Nitrobenzol möglich, so daß auch für dieses wichtige Molekül das optische Polarisations-

---

[1]) K. R. Ramanathan, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 684, 1925; **110**, 123, 1926.

[2]) T. H. Havelock, Phil. Mag. **3**, 158, 433, 1927.

[3]) K. L. Wolf, Leipziger Vorträge 1929; H. A. Stuart u. H. Volkmann, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 429, 1932.

[4]) Über Einzelheiten und die Grenzen der Gültigkeit dieser Vorstellungen vgl. H. A. Stuart, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **10**, 159, 1931 sowie K. L. Wolf, E. Briegleb u. H. A. Stuart, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 163, 1929.

ellipsoid bestimmt werden konnte. Auf die experimentellen Einzelheiten gehen wir nicht näher ein, da über die experimentellen Untersuchungen und ihre Technik demnächst eingehend berichtet werden soll[1]).

Gemessen wurden nochmals Benzol, ferner neu Pyridin, Toluol, Chlorbenzol, Nitrobenzol und die drei Xylole, alles reinste Präparate der Firma Kahlbaum bzw. Schuchardt; m- und o-Xylol wurden uns in liebenswürdiger Weise von Herrn Professor Eisenlohr zur Verfügung gestellt. Alle Substanzen wurden einer fraktionierten Destillation unterworfen. Nitrobenzol wurde eingehend gereinigt, nämlich zuerst mit Aluminiumoxyd mehrere Stunden auf 50 bis 60° erwärmt, dann wiederholt im Vakuum destilliert und schließlich einer tagelangen elektrolytischen Reinigung unterworfen[2]). Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Stoff	Formel	Temperatur in °C	Druck in mm Hg	$B \cdot 10^{10}$ beobachtet bei 589 mμ	$B \cdot 10^{10}$ bezogen auf 589 mμ und 760 mm		$K \cdot 10^{15}$ bei 760 mm berechn. m. Zustandsgleichung	Abweichungen in % von der idealen Gasgleichung bei 760 mm
					ideale Gasgleichung	Zustandsgleichung		
Benzol . . .	C_6H_6	113,6	1679	2,14	0,970	0,942	$5,5_6$	2,5
Toluol . . .	$C_6H_5 \cdot CH_3$	137,7	1589	3,26	1,56	1,52	9,0	2,5
Chlorbenzol .	$C_6H_5 \cdot Cl$	153,7	1242	10,45	6,40	6,30	37,2	2,5
Nitrobenzol .	$C_6H_5 \cdot NO_2$	235,5	1305	43,5	25,3	24,8	146	2,5
Pyridin . . .	C_6H_5N	146,3	1431	8,38	4,46	4,36	25,7	2,5
p-Xylol . . .	$C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$	179	1322	2,37	$1,36_5$	1,34	7,9	2,5
m-Xylol . .	$C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$	177	1383	2,89	1,59	1,56	9,2	2,5
o-Xylol . . .	$C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$	185,8	1250	3,04	1,85	1,82	10,7	2,5

Beobachtet wurde wieder mit grüngelbem Licht, dessen optischer Schwerpunkt bei 538 mμ lag, und die Messungen auf 589 mμ umgerechnet. In der sechsten und siebenten Spalte stehen die mittels der idealen Gas- bzw. Zustandsgleichung auf 760 mm umgerechneten B-Werte und in der achten Spalte die Kerrkonstanten K, wie sie beim realen Gas bei einem Druck von 760 mm und bei der in Spalte 3 angegebenen Temperatur beobachtet würden. Die neunte Spalte enthält die Abweichungen von der idealen Dichte bei 760 mm und bei der in Spalte 3 angegebenen Beobachtungstemperatur. Direkt gemessen ist nur die Dampfdichte von Benzol[3]), bei den übrigen Dämpfen haben wir durch Vergleich ihrer van der Waalsschen

[1]) Erscheint in den Annalen der Physik.

[2]) Vgl. F. Hehlgans, ZS. f. techn. Phys. **10**, 634, 1929; **11**, 283, 1930; R. Möller, Phys. ZS. **32**, 697. 1931.

[3]) A. Eucken u. E. Meyer, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 452, 1929.

Konstanten mit denen anderer Substanzen, wie CCl_4, $C(NO_2)_4$ usw., deren Dampfdichte direkt gemessen ist, versucht, die Abweichungen abzuschätzen[1]).

III. Definition und Berechnung des optischen Polarisationsellipsoids.

a) Definition. Wir geben zunächst eine Definition des optischen Polarisationsellipsoids, die von dem häufig benutzten Begriff „Ellipsoid konstanter Energie" abweicht, aber den Vorteil besitzt, die optische Anisotropie eines Moleküls, seine Polarisierbarkeit in beliebiger Richtung, sehr anschaulich wiederzugeben, und die außerdem für unsere Betrachtungsweise des Zusammenhangs zwischen optischer Anisotropie und geometrischer Struktur eines Moleküls (siehe Abschnitt IVc) viel geeigneter ist.

In den Theorien der molekularen Lichtzerstreuung, des Kerreffektes usw. schreibt man dem Molekül hinsichtlich seiner Polarisierbarkeit die Symmetrie eines dreiachsigen Ellipsoids zu; das bedeutet, daß in drei ausgezeichneten aufeinander senkrechten Richtungen, die durch die Hauptachsen des Deformations- oder Polarisationsellipsoids gegeben sind, die vom Felde 1 induzierten elektrischen Momente b_1, b_2, b_3 nicht mehr gleich sind, jedoch mit der Richtung der erregenden Kraft zusammenfallen, während bei Polarisation in jeder anderen Richtung das im Molekül induzierte resultierende elektrische Moment nicht mehr in die Richtung der erregenden Kraft fällt. Mit diesen drei Hauptpolarisierbarkeiten läßt sich die Polarisierbarkeit in jeder anderen Richtung und weiterhin die Energie, die das Molekül bei Polarisation durch ein bestimmtes Feld in einer bestimmten Richtung erhält, die Deformationsenergie, berechnen.

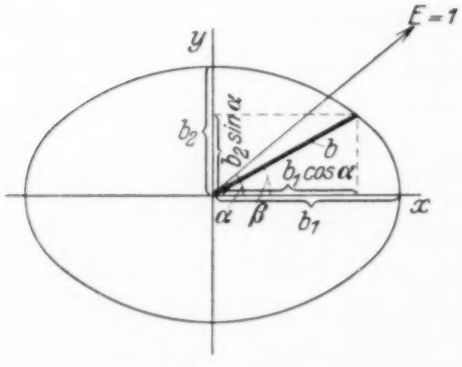


Fig. 1.

Wir haben in früheren Arbeiten immer nur allgemein vom optischen Polarisationsellipsoid, als dem anschaulichen Ausdruck für die optischen Symmetrieeigenschaften des Moleküls gesprochen. Wir wollen jetzt diesen Begriff näher präzisieren. Wir nehmen in einem Molekül ein x-, y-, z-Koordinatensystem so an, daß seine optischen Hauptachsen mit denen des Koordinatensystems zusammenfallen. Lassen

[1]) Diese Abweichungen sind größer als die nach van der Waals berechneten, in Übereinstimmung mit der allgemeinen Erfahrung, daß die direkten Beobachtungen da, wo sie vorliegen, immer größere Abweichungen ergeben.

wir jetzt das elektrische Feld $E = 1$ einwirken, so besteht zwischen dessen Komponenten E_x, E_y, E_z die Beziehung

$$E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 = 1.$$

Die von diesen Komponenten in den drei Hauptachsen induzierten Momente sind

$$\mu_x = b_1 \cdot E_x, \quad \mu_y = b_2 \cdot E_y, \quad \mu_z = b_3 \cdot E_z.$$

Nennen wir diese Momente x, y, z, so folgt

$$\frac{x^2}{b_1^2} + \frac{y^2}{b_2^2} + \frac{z^2}{b_3^2} = 1.$$

Wir erhalten also die Gleichung eines Ellipsoides mit den Halbachsen b_1, b_2, b_3. Dieses Ellipsoid wollen wir also künftighin als das *optische Polarisationsellipsoid* eines Moleküls bezeichnen. Seine durch die obige Gleichung dargestellte Fläche ist dann der geometrische Ort für den Endpunkt des Vektors b, der das vom Felde 1 in der betreffenden Richtung induzierte Moment darstellt [siehe Figur, in der der ebene Fall[1]) gezeichnet ist].

Unser so definiertes Polarisationsellipsoid ist also nicht mit dem bekannten Ellipsoid konstanter Energie

$$b_1 x'^2 + b_2 y'^2 + b_3 z'^2 = 2U$$

zu verwechseln, wo x', y', z' die Komponenten des elektrischen Feldes nach den drei Hauptachsen und $2U$ die Deformationsenergie bedeuten. Die so definierte Fläche ist der geometrische Ort für die Spitze des Vektors des elektrischen Feldes, das die konstante Deformationsenergie $2U$ erzeugt. Beide Ellipsoide sind natürlich durch dieselben Konstanten b_1, b_2, b_3 charakterisiert; ebenso fallen die Hauptachsen zusammen, nur sind in unserem Fall die Halbachsen gleich b_1, b_2 und b_3, beim Ellipsoid konstanter Energie dagegen $= \sqrt{\frac{2U}{b_1}}, \sqrt{\frac{2U}{b_2}} \ldots$

b) Berechnung des optischen Polarisationsellipsoides. Ehe wir die Polarisationsellipsoide für die einzelnen Moleküle angeben, seien noch

---

[1]) Lassen wir das elektrische Feld $E = 1$ etwa unter einem Winkel α zur x-Richtung in der xy-Ebene einwirken, so sind die Feldkomponenten in den Richtungen x und y $E_x = \cos\alpha$ und $E_y = \sin\alpha$, die von diesen induzierten Momente $x = b_1 \cdot \cos\alpha$ und $y = b_2 \cdot \sin\alpha$. Das resultierende Moment ist $b = \sqrt{b_1^2 \cos^2\alpha + b_2^2 \sin^2\alpha}$. Seine Richtung weicht natürlich im allgemeinen von der des erregenden Feldes E ab. Bezeichnen wir den Winkel zwischen b und b_1 mit β, so gilt die Beziehung $\operatorname{tg}\beta = \frac{b_2}{b_1} \cdot \operatorname{tg}\alpha$.

einmal die im folgenden benutzten Formeln und Beziehungen kurz zusammengestellt.

Die Kerrkonstante hängt nach der Langevin-Bornschen Orientierungstheorie des Kerreffektes bei Gasen und Dämpfen in folgender Weise mit den charakteristischen Konstanten des Moleküls zusammen:

$$K = 3\pi N(\Theta_1 + \Theta_2) = K_1 + K_2. \tag{1}$$

N ist die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter. Dabei sind Θ_1 und Θ_2 Abkürzungen für folgende Ausdrücke:

$$\Theta_1 = \frac{1}{45 \cdot k\,T}\Big[(a_1 - a_2)(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)(b_2 - b_3) + (a_3 - a_1)(b_3 - b_1)\Big], \tag{2}$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{45\,k^2 \cdot T^2}\Big[(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1)\Big]; \tag{3}$$

k bedeutet hierbei die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, b_1, b_2, b_3 die optischen, a_1, a_2, a_3 die elektrostatischen Polarisierbarkeiten für das Molekül im *schwingungslosen* Zustand (bezüglich der Kerne) in Richtung der drei Hauptachsen des Moleküls und μ_1, μ_2, μ_3 die Komponenten des festen elektrischen Moments in diesen drei Richtungen. Das Glied Θ_1 bzw. K_1, das nur die Polarisierbarkeiten enthält, bezeichnen wir als das Anisotropieglied, Θ_2 bzw. K_2 als das Dipolglied.

Benutzen wir ferner die aus der Theorie der molekularen Lichtzerstreuung an Gasen und Dämpfen folgende Beziehung

$$\frac{5\,\Delta}{6 - 7\,\Delta} = \frac{(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2}{2\,[b_1 + b_2 + b_3]^2} = \delta_0^2, \tag{4}$$

wo der Depolarisationsgrad Δ als das Intensitätsverhältnis $\frac{J_p}{J_s}$ des parallel und senkrecht zum einfallenden Strahl schwingenden Streulichtes definiert ist, so läßt sich K_1 aus dem Depolarisationsgrad mittels der folgenden Beziehung

$$K_1 = \frac{3}{2 \cdot k \cdot T}\,\frac{(n_\infty - 1)(n - 1)}{\pi \cdot N}\,\frac{\Delta}{6 - 7\,\Delta} \tag{5}$$

berechnen.

Die mittlere Polarisierbarkeit γ ist ferner durch die bekannte Lorentz-Lorenzsche Beziehung mit dem Brechungsindex verknüpft:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3}\,\mathfrak{N}\,\gamma = \frac{4\pi}{3}\,\mathfrak{N}\left(\frac{b_1 + b_2 + b_3}{3}\right) \tag{6}$$

($\mathfrak{N}$ die Zahl der Moleküle pro Mol).

Da bei allen hier zu diskutierenden Molekülen die Lage der optischen Hauptachsen sich ohne weiteres aus der geometrischen Symmetrie ergibt, und da die Lage und Größe des elektrischen Momentes und der Depolarisationsgrad immer bekannt sind, geben uns die Gleichungen (3), (4) und (6) die drei nötigen Gleichungen zur Berechnung der Polarisierbarkeiten b_1, b_2, b_3 in den drei Hauptachsen des optischen Polarisationsellipsoids.

In den hier vorliegenden Fällen, wo das permanente elektrische Moment immer in die Richtung einer Hauptachse fällt, die wir immer als Achse 3 wählen (also $\mu = \mu_3$, $\mu_1 = \mu_2 = 0$), vereinfacht sich Gleichung (3) zu

$$\Theta_2 = \frac{1}{45 \cdot k^2 \cdot T^2} \cdot \mu^2\Big[2\,b_3 - b_2 - b_1\Big], \tag{7}$$

und die Polarisierbarkeit in Richtung des Momentes, b_3 ergibt sich direkt und eindeutig aus den Gleichungen (6) und (7). Für die Polarisierbarkeiten b_1 und b_2

findet sich zwar nur ein Wertepaar, aber seine Zuordnung zu den Achsen 1 und 2 ist wegen der quadratischen Form von (4) zweideutig. Diese Unsicherheit läßt sich aber mittels der Silbersteinschen Theorie oder, wie wir am Beispiel des Pyridins (Abschnitt IVa) zeigen werden, rein anschaulich durch Symmetriebetrachtungen beheben. Falls das Molekül kein elektrisches Moment besitzt, lassen sich die Einzelwerte für die Polarisierbarkeiten nur angeben, wenn das Molekül Rotationssymmetrie besitzt, also zwei Achsen einander gleich werden. In diesem Falle treten dann zwei verschiedene Wertepaare auf, zwischen denen man aber fast immer entscheiden kann (siehe die Ausführungen über Benzol in Abschnitt IVa).

Wir bringen zunächst in Tabelle 2 die zur Berechnung der Polarisierbarkeiten verwandten Werte der Kerrkonstanten, des Depolarisationsgrades Δ, des elektrischen Momentes μ und der mittleren Polarisierbarkeit γ. Die sich aus Gleichung (5) und (1) ergebenden Werte für das Anisotropie- und Dipolglied finden sich in den Spalten 5 und 6. Die Polarisierbarkeiten b_1, b_2 und b_3 sind in den Tabellen 3 bis 5 angegeben.

Tabelle 2.

Stoff	Formel	$K \cdot 10^{13}$ beobachtet bei 760 u. 540 mm	Temperatur zu K beobachtet in °C	K_1 zu $t_{\text{beob.}}$	K_2 zu $t_{\text{beob.}}$	μ [1]) $\cdot 10^{18}$	$\Delta \cdot 10^2$	$\gamma \cdot 10^{25} = \frac{b_1+b_2+b_3}{3} \cdot 10^{25}$
Benzol . . .	C_6H_6	$5{,}5_6$	113,6	$5{,}5_6$	0	0	4,2	103,2
Toluol . . .	$C_6H_5 \cdot CH_3$	9,0	137,7	7,6	1,4	0,34 [2])	4,6	122,6
Chlorbenzol .	$C_6H_5 \cdot Cl$	37,2	153,7	7,5	29,7	1,6 [3])	4,6	122,5
Nitrobenzol .	$C_6H_5 \cdot NO_2$	146	235,5	7	139	3,92	5,6	129,2
Pyridin . .	C_6H_5N	25,7	146,3	4,1	21,6	2,2 [4])	4,5	95,0
p-Xylol . . .	$C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$	7,9	179	7,9	0	0	—	142,0
m-Xylol . .	$C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$	9,2	177	8,6	0,6	0,34 [5])	0,46	141,8
o-Xylol . . .	$C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$	$10{,}7_5$	185,5	8,3	2,4	0,44 [5])	—	141

[1]) Die Zahlen für Δ und μ sind, soweit nicht besonders zitiert, aus dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein, Ergänzungsband II, 1931/32 entnommen.

[2]) Für das elektrische Moment fehlt eine direkte Präzisionsmessung. Die übrigen Messungen an verdünnten Lösungen sind wegen des unbekannten Ultrarotgliedes in Anbetracht des kleinen elektrischen Momentes natürlich sehr unsicher. Wir benutzen daher den Wert für m-Xylol, das bekanntlich wegen der Vektoradditivität des elektrischen Momentes das gleiche Moment wie Toluol besitzt, und dessen Moment neuerdings durch Messungen der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation in verdünnten Lösungen von L. M. Heil, Phys. Rev. **39**, 666, 1932, sehr genau und einwandfrei zu $\mu = 0{,}34$ bestimmt worden ist.

[3]) Das elektrische Moment schwankt je nach dem Lösungsmittel (vgl. H. Müller, Phys. ZS. **33**, 731, 1932). Als besonders indifferentes Lösungsmittel darf Hexan angesehen werden, so daß der dort gefundene Wert $\mu = 1{,}6 \cdot 10^{-18}$ als der zuverlässigste erscheint.

[4]) E. Bergmann, L. Engel u. H. Meyer, Chem. Ber. **65**, 446, 1932.

[5]) L. M. Heil, Phys. Rev. l. c.

Das Polarisationsellipsoid für Benzol haben wir schon früher aus der Kerrkonstanten mit Hilfe der Molekularrefraktion des Dampfes bestimmt[1]). Nun sind für die übrigen Benzolderivate nur die Molekularrefraktionen für die Flüssigkeit bekannt, die im allgemeinen einige Prozent niedriger sein werden. Da es uns aber im folgenden auf die Beziehungen zwischen den Polarisierbarkeiten von Benzol und seinen Derivaten, vor allem auf deren Differenzen ankommt, haben wir in dieser Arbeit auch bei C_6H_6 die Molekularrefraktion der Flüssigkeit benutzt und erhalten dann Werte (s. Tabelle 3), die natürlich etwas niedriger als die früher mitgeteilten sind.

Bei Molekülen mit einem elektrischen Moment verläuft die Berechnung der einzelnen Polarisierbarkeiten genau wie z. B. bei SO_2[2])

Bei p-Xylol verschwindet wegen des nicht vorhandenen elektrischen Momentes das Dipolglied der Kerrkonstanten. Es fehlt somit die dritte Gleichung, die wir bei einem Molekül ohne Rotationssymmetrie brauchen, um die drei Polarisierbarkeiten einzeln zu berechnen.

Beim o-Xylol ist der Depolarisationsgrad leider nicht beobachtet, so daß sich die Werte für die Polarisierbarkeiten nur abschätzen lassen. Der Depolarisationsgrad wird ähnlich dem von m-Xylol sein. Es läßt sich außerdem zeigen, daß Werte für Δ kleiner als 0,044 mit den Beobachtungen unverträglich sind. Wir geben in Tabelle 5 zwei Wertetripel, eines für $\Delta = 0{,}046$ und eines für $\Delta = 0{,}048$.

IV. Optische Anisotropie und Molekülstruktur.

In diesem Abschnitt wollen wir den Zusammenhang zwischen dem aus Beobachtungen direkt berechenbaren optischen Polarisationsellipsoid und der bei den hier zu besprechenden Molekülen bekannten geometrischen Form studieren. Es wird sich dabei ergeben, daß wir zu denselben Beziehungen kommen, wie sie die sehr einfache und anschauliche Silbersteinsche Theorie der atomaren Dipole ergibt. Der Gedankengang dieser Theorie ist kurz folgender. Betrachten wir ein Molekül [Fig. 2][3]), dessen Atome in erster Näherung selbst optisch isotrop sind, und berücksichtigen wir die Wechselwirkung der in den einzelnen isotropen Atomen durch das elektrische Feld der einfallenden Lichtwelle induzierten Momente, so ergibt sich bei Polarisation in Richtung 1 eine Verstärkung und in Richtung 3 eine Abschwächung der induzierten Momente, so daß dasselbe elektrische Feld in Richtung 1 eine stärkere Polarisation als in Richtung 3 hervorruft, d. h. das Molekül ist infolge der Wechselwirkung der induzierten Momente

[1]) H. A. Stuart u. H. Volkmann, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 429, 1932. Der neuerdings gemessene Wert für Benzol stimmt mit den dort mitgeteilten Messungen genau überein.

[2]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **55**, 358, 1929.

[3]) + — bedeuten die vom Lichtfeld direkt induzierten Momente, + – bedeuten die durch diese Momente sekundär in den Nachbaratomen induzierten Momente.

optisch anisotrop geworden[1]); die Symmetrie ist die eines Rotationsellipsoids. Die Unterschiede der einzelnen Polarisierbarkeiten pflegen sehr groß zu sein (vgl. Tabelle 3 bis 5). Fügen wir jetzt noch ein drittes Atom oder eine neue Atomgruppe (Fig. 3) hinzu von ähnlicher Polarisierbarkeit, so wächst beim Einbau in Stellung I die Polarisierbarkeit in Richtung 1 um einen Betrag Δb_1 an, der größer ist als die Polarisierbarkeit der neuen Gruppe allein, und in Richtung 2 und 3 um einen Betrag, der kleiner ist. Baue ich dagegen die Gruppe in II ein, so wird, falls der Winkel nicht zu stumpf ist, die Polarisierbarkeit in Richtung 3 mehr als in Richtung 1, und in Richtung 2

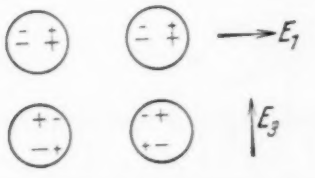


Fig. 2.

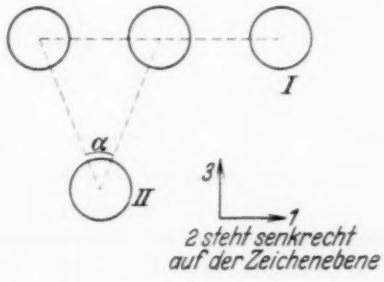


Fig. 3.

am wenigsten zunehmen; 2 würde die Richtung der kleinsten Polarisierbarkeit sein, das gewinkelte Molekül besitzt also optisch die Symmetrie eines dreiachsigen Ellipsoids.

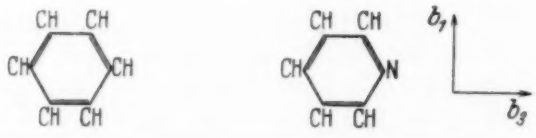
a) Benzol und Pyridin. Bei Benzol, das Rotationssymmetrie, $b_1 = b_3$, besitzt, ergibt die Rechnung zwei verschiedene Wertepaare für die Polarisierbarkeiten in der Ebene, $b_1 = b_3$, und senkrecht zur Ebene des Ringes, b_2 (s. Tabelle 3). Lösung I besagt, daß die Polarisierbarkeit in der Ringebene, Lösung II dagegen, daß sie senkrecht zum Ring am größten ist (s. Tabelle 3). Zwischen diesen beiden möglichen Formen könnte man mittels der Silbersteinschen Theorie entscheiden, in deren Sinne die Polarisierbarkeit senkrecht zur Ringebene wesentlich kleiner als in der Ringebene sein muß. Wir wollen hier aber zeigen, wie sich die richtige Form unabhängig von der Silbersteinschen Theorie durch Vergleichen des Polarisationsellipsoids des Benzols mit dem des ihm geometrisch ähnlichen Pyridins sicher angeben läßt, weil das letztere Molekül ein elektrisches Moment besitzt, die Polarisier-

[1]) Selbstverständlich kann zur gesamten Anisotropie des Moleküls auch schon ein einzelnes etwas anisotrop gebundenes Elektron beitragen, doch ist die Anisotropie mindestens bei einfachen Bindungen im wesentlichen auf die genannte Wechselwirkung der induzierten Momente zurückzuführen, wie sich aus der recht guten Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Anisotropien ergibt (vgl. die Rechnungen von Ramanathan, l. c., u. Havelock, l. c.).

barkeit in dessen Richtung sich also mit Hilfe von Gleichung (7) eindeutig berechnen läßt.

Da wir Pyridin erhalten, wenn wir im Benzol eines der sechs C-Atome mit dem dazugehörigen H-Atom durch ein N-Atom ersetzen, ist hier von vornherein zu erwarten, daß es optisch noch ziemlich rotationssymmetrisch sein muß (Δ Benzol $\sim$ Δ Pyridin). Das bedeutet erstens, daß b_1 genähert gleich b_3 sein muß, und zweitens, daß b_2 nicht ungefähr gleich b_3 sein kann (s. Tab. 3). So müssen wir Lösung I als die richtige ansehen. Das Pyridinmolekül ist also senkrecht zur Ringebene viel weniger, nämlich ungefähr nur halb so stark polarisierbar wie in der Ringebene.

Tabelle 3 und Fig. 4.



	Benzol		Pyridin		Änderung der Polarisierbarkeiten
	Lösung I	Lösung II	Lösung I	Lösung II	
b_1	123,1	83,3	118,8	57,8	$\Delta b_1 = -4{,}3$
b_2	63,5	142,9	57,8	118,8	$\Delta b_2 = -5{,}7$
b_3	123,1	83,3	108,4	108,4	$\Delta b_3 = -14{,}7$ $\cdot 10^{-25}$
γ	$= 103{,}2$		$= 95{,}0$		$\Delta\gamma = -8{,}2$

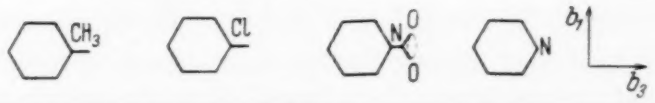
Betrachten wir jetzt Benzol, so muß für dieses Molekül wegen der großen Ähnlichkeit mit Pyridin die Achse kleinster Polarisierbarkeit b_2 sein. Ferner können die Änderungen in den Polarisierbarkeiten beim Ersatz des N-Atoms durch die C—H-Gruppe nur klein und nur von der Größenordnung der Änderung der mittleren Polarisierbarkeit $\Delta\gamma = 8{,}2 \cdot 10^{-25}$ sein (s. Tabelle 3, letzte Spalte). Eine Änderung von b_2 von 57,8 auf $142{,}9 \cdot 10^{-25}$ und entsprechende Änderungen von b_1 und b_3 sind natürlich völlig unmöglich, so daß wir zwangsläufig ohne weitere theoretische Annahmen zur Lösung I kommen. Wir erhalten also sowohl für Benzol wie auch für Pyridin lediglich aus Symmetriebetrachtungen anschaulich dasselbe Resultat wie nach der Silbersteinschen Theorie, also wieder einen Beweis für deren Brauchbarkeit. Es sei ferner bereits hier darauf hingewiesen (s. Abschnitt IVb), daß eine Betrachtung der Änderungen der Polarisierbarkeiten Δb_1, Δb_2 und Δb_3 beim Übergang von C_6H_6 zu C_6H_5N zu Ergebnissen führt, wie wir sie nach der Silbersteinschen Theorie erwarten müssen.

b) Benzolderivate mit einem Substituenten, $C_6H_5 \cdot CH_3$, $C_6H_5 \cdot Cl$, $C_6H_5 \cdot NO_2$. Die Polarisierbarkeit b_3 in Richtung des elektrischen Momentes,

d. h. des Substituenten, erhalten wir in allen Fällen direkt und eindeutig. Die Zuordnung der beiden anderen Werte zu b_1 und b_2 ist ebenfalls möglich (vgl. Abschnitt IV a).

Aus den in Tabelle 4 aufgeführten Zahlen für die einzelnen Polarisierbarkeiten finden wir als erstes und wichtigstes Ergebnis, daß für alle drei Derivate beim Einbau einer Gruppe in den Ring die Polarisierbarkeit in Richtung der neuen Gruppe b_3 weitaus am stärksten zunimmt, so daß diese Achse die größte Polarisierbarkeit besitzt, also genau das, was nach der Silbersteinschen Theorie zu erwarten ist.

Tabelle 4 und Fig. 5.



	Benzol	Toluol	Chlorbenzol	Nitrobenzol [1]	Pyridin	
b_1	123,1	136,6	132,4	132,5	118,8	$\cdot 10^{-25}$
b_2	63,5	74,8	75,8	77,5	57,8	
b_3	123,1	156,4	159,3	177,6	108,4	
γ	103,2	122,6	122,5	129,2	95,0	
Δb_1	—	13,5	9,3	9,4	— 4,3	
Δb_2	—	11,3	12,3	14	— 5,7	
Δb_3	—	33,3	36,2	54,5	— 14,7	

Beim Pyridin dagegen, wo ein H-Atom weggenommen ist[2]), nimmt die Polarisierbarkeit in Richtung 3 mehr als in Richtung 1 ab und 1 wird die Richtung größter Polarisierbarkeit[3]), also wieder, wie es im Sinne der Silbersteinschen Theorie sein muß.

Die Zahlen für Toluol und Chlorbenzol zeigen ferner, daß beide Moleküle optisch sehr ähnlich sind. Das ist zu erwarten, da — Cl und — CH_3 genähert dieselbe Oktettrefraktion oder dieselbe mittlere Polarisierbarkeit besitzen. Der Ersatz einer CH_3-Gruppe durch ein Cl-Atom verändert also die optische Anisotropie der Polarisierbarkeit eines Moleküls nicht wesentlich. Das ist

[1]) Die Messungen an Nitrobenzol sind noch mit einer kleinen Unsicherheit behaftet, so daß sich die Zahlen für die Polarisierbarkeiten um einige Prozente ändern können. Qualitativ wird sich nichts an den Ergebnissen ändern.

[2]) Die CH-Bindung hat eine mittlere Polarisierbarkeit von $\gamma = 6{,}7 \cdot 10^{25}$ nämlich ein Viertel der Polarisierbarkeit des Methans).

[3]) Die Richtigkeit dieser Überlegung ist vielleicht umgekehrt leichter einzusehen. Ersetzen wir ein N-Atom durch ein C-Atom, das ziemlich gleiche Polarisierbarkeit besitzt, und bauen ein weiteres Atom, das H-Atom ein, so muß beim Übergang Pyridin—Benzol b_3 mehr als b_1 zunehmen, was auch tatsächlich beobachtet ist.

eine nachträgliche Bestätigung der schon früher von uns[1]) bei der Diskussion von Äthylchlorid und Propylchlorid gemachten Annahme, daß diese Moleküle in optischer Hinsicht dem Propan bzw. Butan ähnlich seien.

Man würde im Sinne der Silbersteinschen Theorie erwarten, daß bei Toluol oder Chlorbenzol b_2 etwas weniger als b_1 zunimmt. Das ist nicht der Fall, es sind vielmehr die Änderungen b_1 und b_2 innerhalb der Fehlergrenzen ungefähr gleich. Vermutlich hängt das damit zusammen, daß der Substituent einen beträchtlich größeren Durchmesser als die Atome des Ringes hat, so daß bei Polarisation senkrecht zur Ringebene die induzierten Momente sich gegenseitig nicht nur abschwächen, wie es der Fall wäre, wenn Substituent und Ring punktförmige polarisierbare Kugeln in einer Ebene wären. Es ist vielleicht auch ein Hinweis darauf, daß der Mechanismus der Wechselwirkung, der zu der beobachteten Anisotropie führt, durch die Silbersteinsche Theorie nicht ganz vollständig wiedergegeben wird, vielleicht auch ein Hinweis darauf, daß die einzelnen Bindungen, Atome und Atomgruppen merklich anisotrop polarisierbar sind. Das experimentelle Material ist vorläufig noch zu gering, um bestimmte Aussagen machen zu können.

c) Das optische Polarisationsellipsoid der Xylole. Bei disubstituierten Derivaten interessiert vor allem die Frage, ob es möglich ist, das Polarisationsellipsoid additiv aus Beträgen, die für den Ring und die einzelnen Substituenten charakteristisch sind, also durch eine Tensoraddition zu berechnen, so wie sich z. B. das resultierende elektrische Moment, die innere Energie, die Verbrennungswärmen und dergleichen vektoriell bzw. additiv zusammensetzen lassen.

Einen Versuch in dieser Richtung haben Meyer und Otterbein[2]) angedeutet. Sie versuchen dabei, dem C_6H_5 und den einzelnen Substituenten, etwa dem Cl, je ein eigenes Ellipsoid mit charakteristischen Polarisierbarkeiten b_1, b_2 und b_3 zuzuschreiben und dann diese Werte zu addieren. Uns erscheint dieses Verfahren insofern dem physikalischen Sachverhalt nicht zu entsprechen, als man einer Gruppe oder einer Bindung zwar ein elektrisches Moment, aber nicht eine charakteristische Anisotropie der Polarisierbarkeit zuschreiben kann. Das elektrische Moment, die Ladungsverteilung einer Bindung, wird durch die Wechselwirkung mit den am gemeinsamen Atom

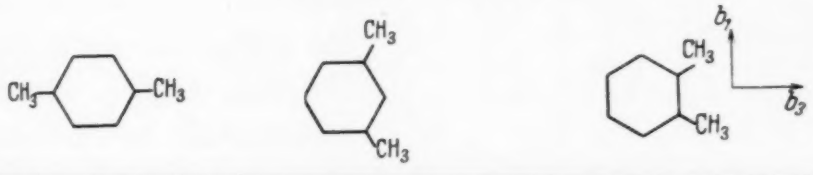
[1]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **59**, 13, 1929; H. A. Stuart u. H. Volkmann, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 429, 1932. Von dieser Ähnlichkeit ausgehend, ließen sich dann weitere Schlüsse auf die Lage des elektrischen Momentes im Molekül des Äthylchlorids bzw. auf die Art der Drehbarkeit der CH_3-Gruppe im Propylchloridmolekül ziehen.

[2]) E. H. Meyer u. G. Otterbein, Phys. ZS. **32**, 290, 1931.

angreifenden Bindungsmomenten nur gestört, bei der Polarisierbarkeit dagegen kann man nicht mehr von einer Störung reden, weil die Wechselwirkung so große Änderungen der Polarisierbarkeiten gibt, daß die resultierende Polarisierbarkeit auch nicht ungefähr als die Summe der Polarisierbarkeiten der einzelnen Partner, etwa Ring und Substituent, aufgefaßt werden kann. Man sehe sich einmal die ganz außerordentlich verschiedenen Änderungen der Polarisierbarkeiten Δb_1, Δb_2, Δb_3 beim Einbau einer Cl-, CH_3- oder NO_2-Gruppe an (s. Tabelle 4). Es ist gänzlich unwahrscheinlich, daß das Cl-Atom oder die CH_3-Gruppe in Richtung der Bindung mehrere Male stärker polarisierbar sind als in einer dazu senkrechten Richtung[1]).

Es kommt also nur ein Additionsverfahren von Tensorkomponenten in Frage, bei dem die Wechselwirkung mit berücksichtigt ist, d. h. bei dem Beträge, die nicht dem isolierten Substituenten, sondern die für den Übergang Ring—Monoderivat charakteristisch sind, addiert werden. Vorausgesetzt, daß jeder Substituent nur mit dem Ring in Wechselwirkung steht und daß diese Wechselwirkung von der Gegenwart weiterer Substituenten unabhängig ist, läßt sich bei Diderivaten ein solches sinngemäßes Additionsverfahren angeben, das, wie wir zeigen werden, im Falle der Xylole mit den Beobachtungen im Einklang steht.

Tabelle 5 und Fig. 6.



	p-Xylol		m-Xylol		o-Xylol			
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet für		berechnet	
					$\Delta = 0{,}046$	$\Delta = 0{,}048$		
b_1	(156)	150,1	178,3	178,1	153,7	141	158,7	$\cdot 10^{-25}$
b_2	(88)	86 1	85,5	86,1	86	92	86,1	
b_3	(182)	189,7	161,6	158,7	183,6	190	178,1	

Die Berechnung führen wir in folgender Weise durch. Zeichnen wir uns die Polarisationsellipsoide von Benzol und Toluol für eine Polarisation in der Ringebene auf, so erkennen wir (s. Fig. 7), daß die Einführung einer CH_3-Gruppe in Richtung 3 eine Zunahme von $33{,}3 \cdot 10^{-25}$, in einer um

[1]) Cl mit sieben Außenelektronen, von denen nur eines ein Bindungselektron ist, ist sicher nur sehr wenig anisotrop (vgl. H. A. Stuart, Erg. d. exakt. Naturw. 10, 159, 1931).

$\alpha = 30^0$ dazu geneigten Richtung eine solche von $27{,}5 \cdot 10^{-25}$ und in der dazu senkrechten Richtung ($\beta = 60^0$) eine Zunahme von $17{,}8 \cdot 10^{-25}$ ergibt. Bauen wir jetzt eine zweite CH_3-Gruppe, etwa in m-Stellung ein, so müssen die Polarisierbarkeiten in den durch α und β gegebenen Richtungen der neuen Hauptachsen nochmals um 27,5 bzw. $17{,}8 \cdot 10^{-25}$ zunehmen. In dieser Weise können wir die Polarisierbarkeiten in den drei Hauptachsen für Diderivate tensoriell berechnen[1]).

Ein quantitativer Vergleich mit den beobachteten Werten läßt sich nur beim m-Xylol durchführen. Wie ein Blick auf Tabelle 5 zeigt, ist die Übereinstimmung überraschend gut. Beim p-Xylol lassen sich, wie schon erwähnt, wegen des fehlenden elektrischen Momentes die drei Polarisierbarkeiten nicht einzeln eindeutig ausrechnen. Man kann daher nur feststellen, daß ein Wertetripel, das in der Nähe des additiv berechneten liegt, mit den Beobachtungen der Kerrkonstanten verträglich ist. Das additiv berechnete Polarisationsellipsoid steht also mit der Erfahrung sicher nicht im Widerspruch. Bei o-Xylol ist wegen des nicht genau bekannten Depolarisationsgrades am Dampf nur ein qualitativer Vergleich möglich. Trotz dieser Unsicherheit im Δ-Wert steht folgendes wesentliche Ergebnis fest. Beobachtung und Rechnung ergeben übereinstimmend, daß bei m-Xylol (s. Fig. 6) die Achse größter Polarisierbarkeit senkrecht zum elektrischen Moment und beim o-Xylol parallel zum elektrischen Moment liegt, also in beiden Fällen in die Richtung der größten Ausdehnung des Moleküls fällt. Beobachtung und Rechnung ergeben also übereinstimmend gerade das, was nach der Silbersteinschen Theorie zu erwarten ist.



Fig. 7.

Die Frage, wie weit diese Additivitätsregel für das Polarisationsellipsoid bei disubstituierten Benzolderivaten quantitativ erfüllt ist, ließe sich sehr schön an den Dichlorbenzolen nachprüfen, da bei diesen Substanzen die Dipolbeiträge zur Kerrkonstanten sehr groß werden, so daß sich die Achsenwerte sehr genau bestimmen lassen. Dazu sind allerdings noch

[1]) Die Lage der Hauptachsen folgt bei m-, p- und o-Xylol eindeutig aus der geometrischen Symmetrie.

Messungen des Depolarisationsgrades der molekularen Lichtzerstreuung an diesen Dämpfen erforderlich. Solche Messungen sind im hiesigen Institut in Vorbereitung.

Sollte sich die Wechselwirkung der Substituenten praktisch auf die unmittelbar benachbarten C—C-Bindungen beschränken, so müssen bei m- und p-Derivaten die Achsenwerte des Polarisationsellipsoids wirklich additiv sein. Bei o-Derivaten sind Abweichungen zu erwarten, schon weil die Wechselwirkung mit der gemeinsamen benachbarten mittleren C—C-Bindung, soweit es sich hierbei um Induktionseffekte handelt, nicht additiv sein kann[1]). Dazu kommt, daß in o-Stellung beide Substituenten sich wechselseitig beeinflussen, in m- und p- dagegen wahrscheinlich nicht. Somit eröffnet sich hier ein Weg, die Reichweite der Wechselwirkung, d. h. der Kräfte in solchen Benzolderivaten zu studieren.

d) Chlor und die CH_3*-Gruppe als Substituenten in* CH_4, C_2H_6 *und* C_6H_6. Führt man ein Cl-Atom bzw. eine CH_3-Gruppe nacheinander in CH_4, C_2H_6 oder C_6H_6 ein, so findet man aus den schon früher berechneten Polarisationsellipsoiden[2]) dieser Moleküle (s. Tabelle 3 bis 6) folgende Werte für

Tabelle 6.

Substanz	$b_1 \cdot 10^{25}$	$b_2 \cdot 10^{25}$	$b_3 \cdot 10^{25}$	$\gamma \cdot 10^{25}$	Bemerkungen
Methan	26,1	26,1	26,1	26,1	
Äthan	56	40	40	45,3	b_1 Symmetrieachse
Methylchlorid . . .	55,3	40,8	40,8	45,7	b_1 Symmetrieachse
Äthylchlorid . . .	65,7	50,1	76,2	64,0	b in Richtung C—Cl $= 72 \cdot 10^{-25}$[3])

	Änderungen der Polarisierbarkeit $\Delta b \cdot 10^{25}$			
	in Richtung C—Subst.	⊥ C—Subst. ⊥ zur Ebene des Moleküls	⊥ C—Subst. in der Ebene des Moleküls	im Mittel $= \Delta j'$
Methan—Äthan[4])	29,9	13,9	13,9	19,2
Benzol—Toluol	33,3	11,3	13,5	19,4
Methan—Methylchlorid[4]) .	29,2	14,7	14,7	19,6
Äthan—Äthylchlorid . . .	32	10,1	14,5	18,7
Benzol—Chlorbenzol . . .	36,2	12,3	9,3	19,3

[1]) Vgl. die Nichtadditivität des innermolekularen Potentials, soweit Induktionseffekte in Frage kommen. H. A. Stuart, Phys. Rev. **38**, 1372, 1931.

[2]) Vgl. etwa H. A. Stuart u. H. Volkmann, ZS. f. phys. Chem. (B) l. c.

[3]) Die Achse maximaler Polarisierbarkeit b_3 ist um etwa 30° gegen die Richtung Cl—C geneigt. Vgl. H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **59**, 13, 1929.

[4]) Wegen der Rotationssymmetrie von C_2H_6 und CH_3Cl sind die Änderungen senkrecht C—Subst. gleich.

die Änderungen der Polarisierbarkeiten in der Richtung C—Subst. bzw. in den dazu senkrechten Richtungen [nämlich erstens senkrecht zur Ebene des Moleküls, also senkrecht zum Ring bei Benzol mit seinen Derivaten bzw. senkrecht zu der aus den drei Atomen Cl, C_1 und C_2 gebildeten Ebene bei C_2H_5Cl und zweitens in der Ebene dieser Moleküle[1])], s. Tabelle 6.

Aus diesen Änderungen lesen wir folgendes ab: Immer ist die Änderung in der Richtung C—Subst. um ein Mehrfaches größer als in den dazu senkrechten Richtungen. Ferner werden sowohl bei CH_3 wie bei Cl als Substituent die Änderungen in Richtung C—Subst. mit der Polarisierbarkeit des Restmoleküls größer, während sie in den dazu senkrechten Richtungen fast durchweg abnehmen, also wieder, wie es wegen der Wechselwirkung der induzierten Dipole nach der Silbersteinschen Theorie zu erwarten ist. Auf Grund dieser Gesetzmäßigkeiten wird es möglich sein, in Fällen, wo mehrere Strukturen zur Diskussion stehen, die zugehörigen Polarisationsellipsoide genähert vorauszuberechnen und durch Vergleich mit den Beobachtungen zu einer Entscheidung zwischen den verschiedenen Konfigurationen zu kommen.

Zusammenfassend möchten wir nochmals betonen: Die mittlere Polarisierbarkeit eines Moleküls ist additiv, sein elektrisches Moment ist vektoriell zusammensetzbar und sein Polarisationsellipsoid läßt sich durch eine Tensoraddition berechnen. Dabei kann man die mittleren Polarisierbarkeiten immer, die elektrischen Momente sehr weitgehend einzelnen Bindungen zuordnen. Beim Polarisationsellipsoid ist das nicht möglich, weil die Störungen, die Wechselwirkung, die Größe der Anisotropie der Polarisierbarkeit wesentlich bestimmen. Aus diesem Grunde wird eine strenge Tensoraddition nur in besonders günstigen Fällen, z. B. bei m- und p-Derivaten des Benzols möglich sein, und auch dann nur unter Benutzung von Beträgen, die für den Einbau eines Substituenten charakteristisch sind. Im allgemeinen kann man nur die Änderungen der Polarisierbarkeiten mit den Änderungen der geometrischen Konfiguration von Molekül zu Molekül verfolgen und daraus Gesetzmäßigkeiten ableiten. Man erhält auf diese Weise eine Methode, die sich für die Beantwortung bestimmter Fragen nach der Lage von Gruppen im Molekül, also Fragen nach den geometrischen Symmetrieeigenschaften, der Valenzwinkelung, der freien Drehbarkeit und der Unterscheidung von bestimmten Isomeren, wo andere physikalische Methoden versagen, besonders gut eignet.

---

[1]) Die Polarisierbarkeiten $\parallel$ und $\perp$ C—H bei C_2H_6, CH_3Cl und C_2H_5Cl lassen sich aus den Hauptpolarisierbarkeiten dieser Moleküle berechnen.

V. Schluß.

Die Ausführungen des vorigen Abschnitts haben gezeigt, daß zwischen dem optischen Polarisationsellipsoid eines Moleküls und seiner Struktur sehr einfache, anschauliche und quantitative Beziehungen bestehen, und zwar genau diejenigen, die sich aus der Silbersteinschen Theorie der atomaren Dipole ergeben.

Wir möchten daraus aber nicht schließen, daß diese Theorie die optische Anisotropie eines Moleküls vollständig zu erklären vermag. Es deutet aber alles darauf hin, daß diese Anisotropie zum größeren Teil auf dem rein klassischen Effekt der wechselseitigen Induktion beruht[1]), so daß vorläufig kein Grund vorliegt, die Vorstellung der Silbersteinschen Theorie aufzugeben. Daneben ist sicher noch eine wechselseitige Störung der an einem gemeinsamen Atom angreifenden Bindungen vorhanden, die sich in einer Änderung der Anisotropie oder Isotropie der Polarisierbarkeit der Bindungselektronen äußert. Dieser Effekt ist natürlich nur wellenmechanisch zu behandeln, doch ist leider bis heute von theoretischer Seite fast gar nicht darüber gearbeitet worden[2]).

Es ist ferner nicht anzunehmen, daß die Voraussetzung der Silbersteinschen Theorie, daß die einzelnen Atome und Atomgruppen isotrop seien, streng erfüllt ist. Das ist aber für unsere Schlüsse gar nicht wesentlich, da diese von einer modellmäßigen Deutung der optischen Anisotropie eigentlich unabhängig sind. Wir können vielmehr sagen, die Silbersteinsche Theorie ist nur eine bequeme Zusammenfassung, eine naheliegende Deutung des empirischen Materials über den Zusammenhang des Polarisationsellipsoids mit der geometrischen Struktur eines Moleküls. Die auf Grund dieser Hypothese in anderen Fällen auf die Molekülstruktur gezogenen Schlüsse beruhen dann nur auf der Voraussetzung, daß die aus unserem Beobachtungsmaterial folgenden Gesetzmäßigkeiten der Änderung der Polarisierbarkeiten beim Einbau neuer Gruppen verallgemeinert werden dürfen. Dazu ist man sicher berechtigt, wenn man Moleküle mit ähnlichen Bindungen, wie die Moleküle einer homologen Reihe oder Benzolderivate vergleicht. So ist die Silbersteinsche Theorie für unsere Zwecke völlig

---

[1]) Nach der Silbersteinschen Theorie versteht man auch, weshalb trotz der enormen Änderungen der einzelnen Polarisierbarkeiten die mittlere Polarisierbarkeit γ' eines Moleküls sich fast streng aus den mittleren Polarisierbarkeiten der einzelnen Bindungen aufbauen läßt.

[2]) Den ersten Schritt in dieser Richtung hat B. Mrowka, ZS. f. Phys. **76**, 300, 1932 getan, der die optische Anisotropie des Wasserstoffmoleküls wellenmechanisch berechnet hat.

brauchbar und liefert bei der Bestimmung der Struktur eines Moleküls nach der Kerreffektmethodik eine jetzt auch empirisch sehr gut gesicherte Unterlage.

Herrn Professor Gans möchten wir auch an dieser Stelle für manche wertvolle Diskussion und für die weitgehendste Bereitstellung der Institutsmittel herzlichst danken. Ferner möchten wir Herrn Professor Eisenlohr, der uns reine Xylole zur Verfügung stellte, vielmals danken. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ist der eine von uns (Volkmann) für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu Dank verpflichtet.

Königsberg i. Pr., II. Physikalisches Institut, Oktober 1932.

Über die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Ionisation bei Ultrastrahlung.

Von **B. Gross** in Stuttgart.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1932.)

Die Druckabhängigkeit der Ionisation in Luft und Stickstoff und ihre Abhängigkeit vom Ionisator werden eingehend besprochen. Die aus der Jaffé'schen Theorie abgeleitete Gleichung für die Stromdruckkurven wird durch Einführung der Temperatur erweitert und mit der Erfahrung verglichen. Ein durch Raumladungen verursachter Temperatureffekt wird diskutiert.

Einleitung. Bei den Messungen der Ultra- und γ-Strahlung mit Hochdruckkammern ist wiederholt eine Abhängigkeit des Stromes von der Temperatur festgestellt worden[1]). Dieser Temperatureffekt ist bei hinreichend hohen Spannungen an der Ionisationskammer positiv. Bei niedrigeren Spannungen dagegen haben einige Autoren[2]) merkwürdigerweise eine Stromabnahme bei steigender Temperatur gefunden. Den positiven Effekt glauben wir im Anschluß an eine früher mitgeteilte Rechnung[3]) durch einen Einfluß der Temperatur auf die Ionenkonstanten deuten zu können[4]), indem bei erhöhter Temperatur die Sättigung verbessert wird. Bei niederen Spannungen scheint unter Umständen ein anderer Effekt vorherrschen zu können, nämlich eine *Bewegung* der bei schwachem Feld wirksamen Raumladungen. Ein entsprechend angesetzter Versuch hat, wie sich zeigen wird, jedenfalls eine Bestätigung dieser Auffassung gegeben.

In der früheren Arbeit ist zur Erklärung der bei Ultrastrahlung beobachteten Druckabhängigkeit des Ionisationsstromes die Jaffé'sche Theorie der Ionisation in Kolonnen herangezogen und für den Strom J in Funktion des Druckes p der Ausdruck abgeleitet worden:

$$J = c_1 p \frac{1}{1 + c_2 p \log \frac{c_3 p}{E}}. \qquad (1)$$

Hiermit ließ sich ein hinreichender Anschluß an die Messungen gewinnen. Ist jedoch die Feldstärke stark vom Ort abhängig, wie es durch den Gebrauch entsprechend geformter Ionisationskammern bedingt sein kann,

[1]) H. A. Erikson, Phys. Rev. **27**, 473, 1908; A. H. Compton, R. D. Bennet u. J. C. Stearns, ebenda **39**, 873, 1932; K. Wolff, ZS. f. Phys. **75**, 570, 1932; I. W. Broxon, Phys. Rev. **40** 1022, 1932; **42**, 321, 1932, W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **78**, 668, 1932; N. S. Gingrich, Phys. Rev. **41**, 679, 1932.

[2]) H. A. Erikson, l. c.; K. Wolff, l. c.

[3]) B. Gross, ZS. f. Phys. **78**, 271, 1932.

[4]) Hierauf hat schon G. Jaffé, Ann. d. Phys. **42**, 303, 1913 hingewiesen.

so muß der obige Ausdruck entsprechend erweitert werden. Bevor wir ihn daher weiter verwenden bzw. durch Einbeziehung der Temperatur verallgemeinern, wollen wir den Einfluß dieses Punktes abschätzen.

1. Einfluß der Inhomogenität des Feldes auf den Druckeffekt. Die meisten Messungen der Ultrastrahlung sind in zylindrischen oder kugelförmigen Kammern mit Stiftelektrode oder mit im Innern angebrachtem Elektrometersystem ausgeführt. In ihnen ist das Feld sehr inhomogen. Der früher gegebene Ausdruck (1) gibt daher nicht ohne weiteres die wirklich gemessene Stromdruckkurve wieder. Er enthält ja das Feld E, und man darf nicht einen Mittelwert der Feldstärke einführen, ohne sich über die hierdurch entstehenden Vernachlässigungen klar zu sein. Wir fassen Gleichung (1) auf als Ausdruck der Charakteristik für ein Volumelement $\mathrm{d}R$, wobei der dort herrschende Wert des Feldes $E(\mathfrak{r})$ eingeht. Den Gesamtstrom J erhält man durch Integration über das gesamte Volumen als

$$J = \text{const}\, p \int_{(R)} \frac{\mathrm{d}R}{1 + c_2\, p \log \dfrac{c_3\, p}{E(\mathfrak{r})}}. \tag{2}$$

Wie anschließend gezeigt wird, darf das statische Feld eingesetzt werden. Als einen rechnerisch einfach zu behandelnden Fall betrachten wir den Zylinderkondensator. Außenradius sei r_2, Innenradius r_1. Hier liefert die Integration (2)

$$J = \text{const}\, \frac{V^2}{c_3^2\, p^2}\, \frac{e^{-\frac{2}{0{,}434\, c_2\, p}}}{0{,}434\, c_2} [Ei(x_2) - Ei(x_1)]. \tag{3}$$

Dabei ist

$$x = \frac{2}{0{,}434\, c_2\, p} \left[1 + c_2\, p \log \frac{c_3\, p\, r \ln \dfrac{r_2}{r_1}}{V}\right] \tag{4}$$

und $Ei(x)$ das Exponentialintegral[1])

$$Ei(x) = \int_{\infty}^{x} \frac{e^{-\xi}}{\xi}\, \mathrm{d}\xi. \tag{5}$$

Schätzt man x unter Zugrundelegung der früher für die Konstanten c gegebenen Werte, und für eine Spannung von einigen 100 Volt ab, so erhält man einen Wert, der groß genug ist, um die Anwendung der Entwicklung zu erlauben:

$$Ei(x) = \frac{e^x}{x}\left(1 + \frac{1!}{x} + \frac{2!}{x^2} + \cdots\right). \tag{6}$$

[1]) Tabellen bei Jahnke-Emde.

Somit wird schließlich für den Fall $r_2 \gg r_1$

$$J = c_1 p \frac{1}{1 + c_2 p \log \frac{c_3 p}{V}} [1 + \cdots]. \qquad (7)$$
$$r_2 \ln \frac{r_2}{r_1}$$

Das Ergebnis läßt sich also dahin fassen, daß man den früheren Ausdruck zurückerhält, wobei jedoch *als Feldstärke der an der Wandung der Kammer herrschende Wert* eingeht. Dieses Resultat läßt sich auch auf kompliziertere Anordnungen verallgemeinern. Wir wollen noch kurz auf die Berechtigung für das Einsetzen des statischen Feldes eingehen. Für die Bildung eines Raumladungsfeldes kommen nämlich trotz der an sich hohen wahren Intensität der Ionisierung nur die Ionen in Betracht, die der Kolonnenrekombination entrinnen, da die Kolonnen selbst nach außen als elektrisch neutral wirken. Besteht nun für diese Ionen räumliche Sättigung (nur diesen Fall betrachten wir hier), so kann, wie Seeliger[1]) gezeigt hat, das durch Raumladungen erzeugte Feld nirgends mehr gegenüber dem äußeren Feld in Betracht kommen.

2. Druckabhängigkeit bei Ultrastrahlung in Luft und Stickstoff. Die früher zur Prüfung der theoretischen Druckkurven herangezogenen Eriksonschen Messungen waren mit γ-Strahlung gemacht. Wir wollen jetzt die Anwendbarkeit der Rechnung auch auf die Broxonschen Messungen[2]) zeigen, da diese mit Ultrastrahlung aufgenommen sind. Broxon hat außerdem durch Untersuchungen an Stickstoff die für die Messung kleiner Ströme sehr wichtige Tatsache festgestellt, daß man hier bei hohen Drucken einen wesentlich größeren Strom erhält als in Luft[3]).

Gehen wir von der Broxonschen mit Luft aufgenommenen Ultrastrahlungskurve aus[4]). Die Konstante c_1 der Gleichung (7) bestimmen wir zu 1,46. Für c_3 behalten wir den früheren Wert $1{,}20 \cdot 10^3$; für das Feld E nehmen wir den Wert von 17 Volt/cm an, wie er etwa der Randfeldstärke entsprechen mag. Die Konstante c_2 wird $= 6{,}72 \cdot 10^{-3}$ gesetzt.

In Stickstoff ist die Beweglichkeit der negativen Ionen viel größer als in Luft und bei derselben Spannung die erreichte Sättigung viel besser.

---

[1]) R. Seeliger. Ann. d. Phys. **33**, 319, 1910.
[2]) J. W. Broxon, Phys. Rev. **37**, 1329, 1931.
[3]) J.W. Broxon, ebenda **38**, 1704, 1932; auch A. H. Compton, R. D. Bennett, J. C. Stearns l. c.
[4]) J. W. Broxon, l. c., Fig. 5, Kurve IV.

Wegen $$\frac{(u_+ + u_-)_{N_2}}{(u_+ + u_-)_{\text{Luft}}} \sim \frac{120}{3} = 40$$

hat die Konstante c_3, die nach der früheren Arbeit proportional $1/u$ ist, in Stickstoff den Wert $3 \cdot 10$.

Fig. 1 gibt den Vergleich zwischen gemessenen und gerechneten Werten.

Die noch wesentlich höheren Ströme, die Compton[1]) in Argon erhalten hat, lassen sich nicht aus einer erhöhten Beweglichkeit allein erklären.

3. Vergleich der Druckkurven bei den verschiedenen Strahlenarten. Es ist schon früher vermutet worden, daß zwischen den Verhältnissen bei α- und γ-Strahlen eine weitgehende Analogie besteht. Um einen Vergleich wirklich durchzuführen, benutzen wir die hierzu besonders geeigneten Werte, die Jaffé[2]) mit α-Strahlen bei Messungen an CO_2 erhalten hat.

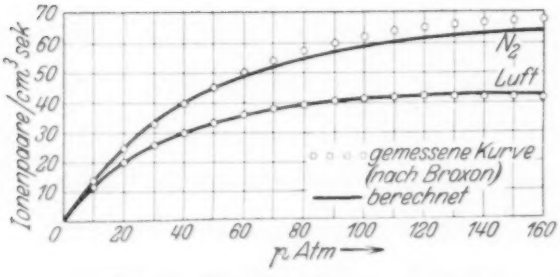


Fig. 1. Stromdruckkurven in Luft und Stickstoff.

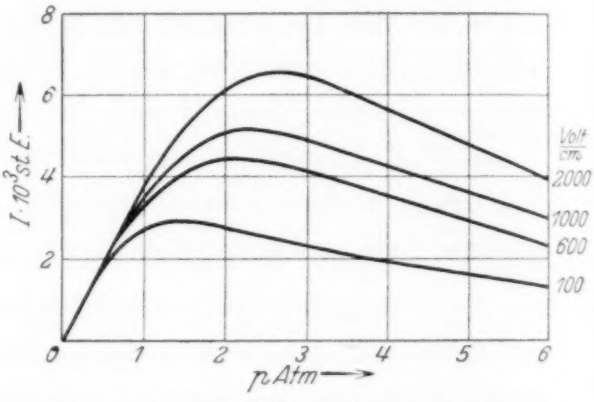


Fig. 2. Stromdruckkurven bei α-Strahlung nach Jaffé.

Da diese mit konstanter Spannung, jedoch mit entsprechend dem Druck veränderter Plattendistanz des Meßkondensators gemacht sind, muß man, um mit γ-Strahlung vergleichbare Verhältnisse zu haben, zunächst auf konstantes Feld und konstante Plattendistanz umrechnen. Jaffe hat auch die wahren Sättigungsströme angegeben. Rechnet man auch diese auf konstante Kondensatordimensionen um, so müßten sie dem Druck direkt proportional gehen. Sie steigen jedoch stärker an; dies rührt davon her, daß bei höheren Drucken ein relativ immer größerer Teil der Teilchenbahn im Innern des Meßgefäßes liegt, so daß entsprechend der Braggschen Kurve die Gesamtionisation ansteigt. Wir können aber die bei dem Druck p_2 gemessenen Stromwerte auf die bei p_1 gemessenen beziehen, indem wir mit dem Faktor $p_2 J_s(p_1)/J_s(p_2)$ multiplizieren. Fig. 2 gibt die so gezeichneten Kurven und in der Tat eine Bestätigung unserer Ansicht. Denn wir sehen

[1]) A. H. Compton u. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **41**, 539, 1932.
[2]) G. Jaffé, Phys. ZS. **30**, 849, 1929.

hier bei den α-Strahlen denselben Kurvenverlauf wie bei γ-Strahlung, nur spielt sich die ganze Erscheinung schon in dem Druckbereich unterhalb 6 Atm. ab[1]).

Immerhin sind einige charakteristische Abweichungen festzustellen:

a) Die Kurven bei α-Strahlung steigen zunächst lange linear an, um dann rasch das Maximum zu erreichen, während die γ-Kurven schon bald eine beträchtliche Krümmung zeigten. (Vgl. die früher reproduzierten Eriksonschen Kurven für 1000 und 2500 Volt.) Dieses Verhalten der Jaffé schen Kurven hängt zusammen mit dem Gang, den der Rekombinationskoeffizient in der Gegend von 1 Atm. zeigt. Bei der γ-Strahlung ist dieser Druckbereich zu klein, um in Erscheinung zu treten. Bei α-Strahlung dagegen macht er einen wesentlichen Teil des Gesamtgebietes aus. Man kann sich leicht überzeugen, daß hier die anfängliche Proportionalität zwischen Rekombinationskoeffizient und Druck[2]) den weitgehend linearen Verlauf vor dem Maximum bestimmt.

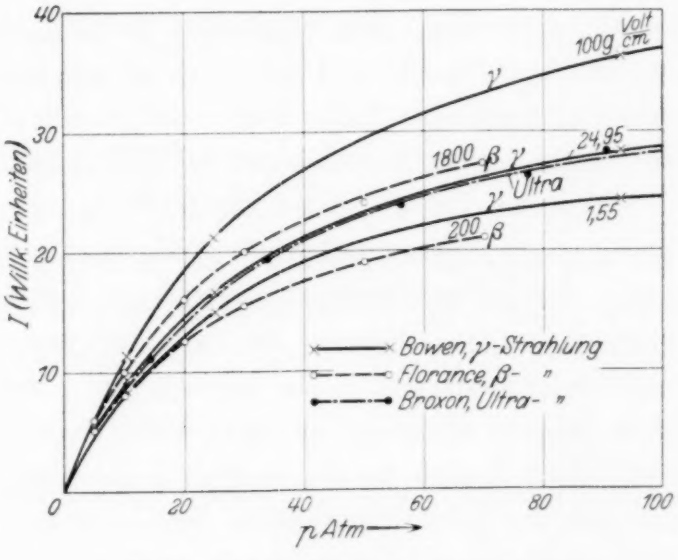


Fig. 3. Vergleich der Stromdruckkurven bei Ultra-γ- und β-Strahlung.

b) Die Spannungsabhängigkeit ist bei α-Strahlung viel größer. Da das die Feldstärke enthaltende Glied hier entsprechend dem niedrigeren Druckbereich kleiner ist, so bewirkt dieselbe Änderung der Spannung hier eine relativ größere Änderung des Gesamtausdruckes.

Für β-Strahlung sollte die Druckabhängigkeit überhaupt dieselbe sein wie bei γ-Strahlung, da letztere ja auch nur durch ihre Sekundärelektronen ionisiert. In Fig. 3 ist ein Vergleich zwischen den γ-Strahlungsmessungen von Bowen[3]), die wegen der großen Homogenität des Feldes

[1]) Ähnliche Messungen auch bei M. Mäder, ZS. f. Phys. **77**, 601, 1932.

[2]) E. Lenz, ZS. f. Phys. **76**, 660, 1932. Neue theoretische Ausführungen über das Verhalten des Rekombinationskoeffizienten bei W. R. Harper, Proc. Cambridge Phil. Soc. **28** (II), 219, 1932.

[3]) J. S. Bowen, Phys. Rev. **41**, 24, 1932.

gut geeignet sind, und Messungen, die Florance[1]) an β-Strahlung gemacht hat, durchgeführt. Der Ordinatenmaßstab bei Florance ist so reduziert, daß die Steigung seiner Kurven im Ursprung mit der der Bowenschen Kurven identisch ist. Da Florance eine Messung der Stromspannungscharakteristik bei 5 Atm. gibt, wo die Kolonnenionisation noch keine große Rolle spielt, so läßt sich hier wohl mit genügender Genauigkeit auf volle Sättigung extrapolieren und so die Steigung der Druckkurven im Ursprung bestimmen. Die β-Strahlung zeigt ersichtlich denselben Typ der Druckabhängigkeit. Andererseits zeigt sich deutlich eine Verschiedenheit in der spezifischen Ionisation.

Weiterhin ist die Broxonsche Kurve für Ultrastrahlung[2]) eingezeichnet. Der Ordinatenmaßstab ist dabei in derselben Weise wie oben reduziert. Da Broxon direkt den Stromwert für 0,82 Atm. angibt (1,45 Ionenpaare pro Kubikzentimeter und Sekunde), ist bei ihm die Steigung im Ursprung eindeutig festgelegt. Seine Kurve ordnet sich denen von Bowen schön ein. Zusammen mit dem auch sonst wiederholt festgestellten Umstand, daß die Druckkurven für γ- und Ultrastrahlung, wenn sie mit derselben Meßanordnung aufgenommen sind, völlig identisch sind[3]), ist dies ein Hinweis dafür, daß die spezifische Ionisation der von der Ultrastrahlung erzeugten Sekundärteilchen dieselbe ist, wie die von der γ-Strahlung erzeugten Comptonelektronen[4]). Da hierbei die Ultrastrahlungsmessungen meist unter starker Filterung gemacht sind, ist es allerdings fraglich, wie weit dieser Schluß auch für die weichen Komponenten zutrifft. Es ist denkbar, daß sich die Art und spezifische Ionisation der ionisierenden Teilchen beim Übergang von der ganz harten zur ganz weichen Komponente ändert. Hierdurch müßte insbesondere auch eine Art Intensitätsabhängigkeit der Stromdruckkurven auftreten.

Um auch die Druckabhängigkeit bei Röntgenstrahlen zu erwähnen, so wird hier nach den Messungen von Sievert[5]) trotz hoher Feldstärken ein Strommaximum schon bei etwa 50 Atm. erreicht. Durch die größere

[1]) D. C. H. Florance, Phil. Mag. **25**, 172, 1913.

[2]) J. W. Broxon, Phys. Rev. **37**, 1920, 1931.

[3]) G. Hoffmann u. F. Lindholm, Gerlands Beitr. z. Geophys. **22**, 23, 1928; R. A. Millikan u. J. S. Bowen, Nature **128**, 582, 1931; R. A. Millikan, Phys. Rev. **39**, 397, 1932; E. G. Steinke u. H. Schindler, Naturwissenschaften **20**, 15, 1932; A. H. Compton, R. D. Bennett u. J. C. Stearns, Phys. Rev. 39. 873, 1932; J. C. Street u. W. Overback, Phys. Rev. **40**, 636, 1932; J. W. Broxon, ebenda **42**, 321, 1932.

[4]) Zur spezifischen Ionisation der Ultrastrahlung: W. Kolhörster u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **73**, 130, 1932; G. L. Locher, Phys. Rev. **39**, 883, 1932; W. Messerschmidt, l. c.

[5]) R. M. Sievert, Nature **129**, 792, 1932.

spezifische Ionisation der Photoelektronen scheint dies leicht verständlich zu sein. Andererseits können hier zum Teil auch Wandeffekte im Sinne der Broxonschen Theorie mitspielen.

4. Die Temperaturabhängigkeit nach der Jaffé schen Theorie. Um die Druckkurve durch Einführung der Temperatur als weiteren Parameter zu verallgemeinern, ist die *Temperatur*abhängigkeit der Ionenkonstanten einzuführen. Dabei muß allerdings als erste Näherung mangels Messungen vorausgesetzt werden, daß diese keinen Gang mit dem Druck zeigt. Aber auch ohne dies kann die Rechnung wegen der weitgehenden Unkenntnis, die über das Verhalten der Ionenkonstanten auch bei Atmosphärendruck herrscht, nur ein größenordnungsmäßig richtiges Bild geben.

Für den Rekombinationskoeffizienten läßt sich nach Erikson bei konstanter Dichte angenähert setzen[1])

$$\alpha = \frac{\text{const}}{T}. \tag{8}$$

Die Messungen über die Beweglichkeiten u widersprechen sich zum Teil. Erikson, dem wir uns auch hier anschließen, findet ihre Summe nahezu unabhängig von der Temperatur.

$$u = \text{const}. \tag{9}$$

Für den Diffusionskoeffizienten D folgt aus der Townsendschen Beziehung unter Benutzung von (9)

$$D = \text{const}\ T^2). \tag{10}$$

Setzt man (8), (9), (10)[3]) in die Jaffésche Gleichung ein, so ergibt sich

$$J = C_1 p \frac{1}{1 + C_2 \frac{p}{T^2} \log C_3 \frac{T p}{E}}. \tag{11}$$

Als Temperaturkoeffizient

$$\beta = \frac{1}{J} \frac{\mathrm{d}J}{\mathrm{d}T} \tag{12}$$

---

[1]) Eine zusammenfassende Darstellung über das Verhalten der Ionenkonstanten, mit Nachweis der angeführten Autoren und Arbeiten findet sich im Handbuch der Physik XXII, Art. Przibram, S. 325.

[2]) Hätten wir freilich die teilweise vertretene Ansicht $u \sim T$ angenommen, so würde letztere Beziehung lauten $D \sim T^2$, und somit einen wesentlich größeren Temperatureffekt ergeben.

[3]) B. Gross, l. c. Gleichung (9).

folgt

$$\beta = \frac{C_2 p}{T^3} \frac{2 \log \frac{C_3 T p}{E} - 0{,}434}{1 + \frac{C_2 p}{T^2} \log \frac{C_3 T p}{E}} . \tag{13}$$

Die Konstanten C sind durch die Forderung bestimmt, daß für Zimmertemperatur $T_0 = 293^0$ obige Gleichung identisch wird mit der Stromdruckkurve. Dann folgt aus den Eriksonschen Messungen $C_2 = 1{,}50 \cdot 10^3$, $C_3 = 4{,}10$ während für die Broxonschen Kurven $C_2 = 5{,}73 \cdot 10^2$ wird. Tabelle 1 gibt die so gerechneten Temperaturkoeffizienten im Vergleich mit gemessenen Werten.

Tabelle 1.

Autor	Druck (Atm.)	Ionisator	Temperaturintervall	$\beta = \frac{1}{J} \frac{\Delta J}{\Delta T}$ beobachtet	$\beta = \frac{1}{J} \frac{\Delta J}{\Delta T}$ berechnet
Erikson	200	γ-Strahlung	$65^0 - 21^0$	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	$5{,}1 \cdot 10^{-3}$
Broxon	162,1	Ultra-	$40{,}5^0 - 7{,}5^0$	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	$4{,}9 \cdot 10^{-3}$
Broxon	23,3	strahlung	$47{,}25^0 - 14{,}45^0$	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$

In Stickstoff und Edelgasen ergibt sich wegen der besseren Sättigung ein wesentlich kleinerer Temperatureffekt. Die Füllung von Ionisationskammern für Ultrastrahlung z. B. mit Argon oder Xenon müßte sich also besonders empfehlen.

5. Messungen über einen Temperatureffekt bei räumlich inhomogener Erwärmung. Viele der vorliegenden Schwankungsmessungen der Ultrastrahlung sind im Freien und mit temperaturungeschützten Apparaten vorgenommen. Hierbei läßt sich eine ungleichmäßige Erwärmung der Apparatur nur schwer vermeiden. Wegen der großen Wichtigkeit dieser Untersuchungen für alle Fragen nach Wesen und Herkunft der Ultrastrahlung ist es von Interesse, auch etwaige bei ungleichmäßiger Erwärmung auftretende Temperatureffekte genau zu kennen. Aus diesem Grunde wurde bei den folgenden Messungen gerade auf ungleichmäßige Temperaturverteilung Wert gelegt.

Zwei Wärmestrahler von 0,4 und 0,6 kW bestrahlten eine große mit gut getrockneter staub- und kernfreier Luft von Atmosphärendruck gefüllte zylindrische Kammer von 690 Liter Inhalt (Außenradius 37 cm, Radius der Zentralelektrode $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ cm). Ionisator war Ultra- und Umgebungs- plus Eigenstrahlung. Die Stromschwankungen wurden durch elektrometrische Spannungsmessungen an einem Ableitewiderstand (Bronsonwiderstand) von 10^{12} Ohm bestimmt.

Fig. 4 gibt die Charakteristik mit und ohne Erwärmung. Zunächst findet sich eine beachtliche Stromabnahme; der positive Effekt stellt sich erst relativ spät ein. Der für ihn gefundene Wert von $dJ/J = 1\%$ ($\pm 0{,}15\%$) ist für eine Atmosphäre hoch; er ist dem α-Eigengang zuzuschreiben und zeigt, daß infolge des letzteren der Temperaturkoeffizient einer Ionisationskammer auch bei geringen Drucken nicht zu verschwinden braucht[1]).

Die Ursache der anfänglichen Stromabnahme sehen wir in einer Bewegung der Raumladungen. Bei dem großen Durchmesser der Kammer war das äußere Feld ziemlich schwach, so daß sich hinreichende Sättigung erst spät einstellte und Raumladungen auftraten. Solange dies nicht der

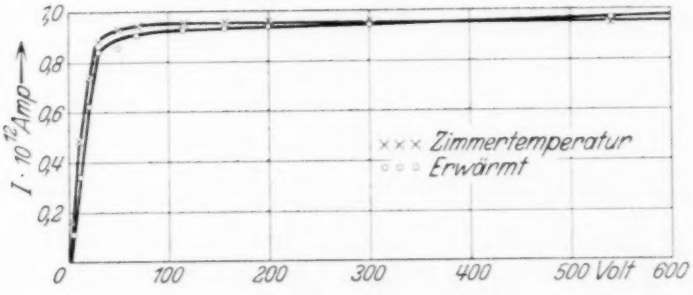


Fig. 4. Einfluß der inhomogenen Erwärmung auf die Charakteristik.

Fall ist, müssen solche Bewegungen von Raumladungen, die ja bei inhomogener Temperaturverteilung infolge der hierdurch entstehenden Zirkulationen immer auftreten, eine Stromänderung bewirken. Rechnet man die in Fig. 4 dargestellten Werte um auf prozentuale Stromänderung, so erhält man, wie etwa auch bei Erikson[2]) erstaunlich hohe Werte, bis zu 30%. Gerade wegen der abnormen Größe des Effektes erscheint eine andere Erklärung als die gegebene kaum denkbar.

Herrn Professor Regener danke ich für die Anregung zu der Arbeit und seine stete fördernde Anteilnahme sehr. Dank schulde ich ferner Herrn Dr. Kramer und Herrn Dr. Lenz.

Stuttgart, Physik. Institut d. Techn. Hochschule, 19. November 1932.

---

[1]) Messungen über Temperaturabhängigkeit der Ionenbildung bei α-Strahlung sind neuerdings — wenn auch unter anderen Gesichtspunkten — von A. Becker u. J. Schaper, ZS. f. Phys. **79**, 186, 1932 gemacht worden.

[2]) H. A. Erikson, l. c.

Über die Abstoßungsexponenten der Alkalihydride[1]).

Von **A. Krebs** in Heidelberg.

(Eingegangen am 3. Dezember 1932.)

Im folgenden wird auf eventuell vorhandene Beziehungen zwischen den bandenspektroskopisch und den gittertheoretisch berechneten Abstoßungsexponenten der Alkalihydride LiH und NaH hingewiesen.

Zur Klärung der Frage, in welchem Verhältnis „Gasmolekül" und „Kristallmolekül" ein und desselben Stoffes zueinander stehen, ist 1920 von Reis[2]) die Bornsche Kristallgittertheorie auf freie Moleküle übertragen worden. Unter der Annahme, daß in beiden Fällen die *gleiche* Abstoßungskonstante und der *gleiche* Abstoßungsexponent gelten, ist Reis zu Folgerungen gekommen, die relativ gut mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Auf die Tatsache, daß nach der Bornschen Theorie sowohl bei dem im Kristall gebundenen Molekül als auch bei dem freien Molekül Abstoßungskonstante und Abstoßungsexponent gleich sein müssen, ist anläßlich quantentheoretischer Untersuchungen von Brück[3]) hingewiesen worden.

Es ist nun recht interessant, dieselbe Frage in bezug auf die Alkalihydride LiH und NaH aufzuwerfen, für welche die Abstoßungsexponenten sowohl für das freie Molekül als auch für das Molekül im Gitterverband berechenbar sind.

Für den Fall des Kristalles hat kürzlich Kasarnowsky[4]) die Rechnungen ausgeführt. Unter der Annahme, daß LiH und NaH Gitter vom NaCl-Typus bilden, berechnete er mit dem wellenmechanisch gefundenen Wert der Elektronenaffinität des Wasserstoffs die Größen dieser Exponenten bei LiH zu 4,1 und bei NaH zu 4,93. Bemerkenswert ist in seiner Arbeit der Hinweis, daß durch eine Bestimmung der Kompressibilität dieser Stoffe zum ersten Male eine experimentelle Bestätigung der Bornschen Theorie erwartet werden kann.

---

[1]) Vgl. zur ganzen Frage M. Born, Ergebn. d. exakten Naturw. 1931, S. 387.
[2]) A. Reis, ZS. f. Phys. **1**, 204, 294, 299, 1920.
[3]) H. Brück, ZS. f. Phys. **51**, 723, 1928.
[4]) J. Kasarnowsky, ZS. f. Phys. **51**, 236, 1930.

Für den Fall des freien Gasmoleküls lassen sich mit Hilfe bandenspektroskopisch ermittelter Moleküldaten Aussagen über die Größe der Abstoßungsexponenten machen. LiH und NaH sind bandenspektroskopisch eingehend von Nakamura und Hori[1]) analysiert worden, so daß für die von Kratzer und Mecke zur Berechnung angegebenen Formeln alle Größen zur Verfügung stehen. Nach Kratzer[2]) gilt bei Ionenbindung (bei Li H spielt H die Rolle des Halogenions) für die Schwingung um die Gleichgewichtslage:

$$2\pi\omega = \sqrt{\frac{e^2}{r \cdot J} \cdot x}, \qquad \text{(I)}$$

wo ω die Kernfrequenz, r den Kernabstand, e das Elementarquantum und J das Trägheitsmoment bedeuten und x eine Größe ist, für die nach Mecke[3]) die Beziehung gilt:

$$x = c_1 \cdot p\,(q - p) = Z_i\,(q - 1), \qquad \text{(II)}$$

wo p und q Anziehungs- bzw. Abstoßungsexponent und Z_i die effektive Kernladung bezeichnen. Für die von Mecke untersuchten Hydride, bei denen der Wasserstoff*kern* das eine Ion bildet, ist $Z_i = 1$ zu setzen. Im Falle LiH und NaH, wo sehr wahrscheinlich das eine Ion von H^- gebildet wird ($Li^+ H^-$, beide Ionen vom He-Typ) ergibt sich nach den Überlegungen von Brück[4]) für die effektive Kernladung der Wert $Z_i = 0{,}61$.

x läßt sich aus (II) mit (Werte in den üblichen Dimensionen)

LiH	NaH
$\omega = 1383{,}4$	$\omega = 1170{,}8$
$J = 3{,}7 \cdot 10^{-40}$	$J = 5{,}65 \cdot 10^{-40}$
$r = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$	$r = 1{,}9 \cdot 10^{-8}$
$B = 7{,}4$	$B = 4{,}90$

berechnen und ergibt

$$x_{LiH} = 1{,}76, \qquad x_{NaH} = 2{,}30.$$

Unter der Annahme, daß in beiden Fällen $Z_i = 0{,}61$ gesetzt werden darf, ergeben sich für die Abstoßungsexponenten aus (II) die Werte

$$q_{LiH} = 3{,}9, \qquad q_{NaH} = 4{,}8,$$

also Werte, die nahezu — Deformationseinflüsse sind im Ansatz nicht berücksichtigt — mit den von Kasarnowsky berechneten übereinstimmen.

[1]) G. Nakamura, ZS. f. Phys. **59**, 218, 1930; ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 80, 1929; T. Hori, ZS. f. Phys. **62**, 352, 1930; **71**, 478, 1931.
[2]) A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920.
[3]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **42**, 390, 1927.
[4]) H. Brück, l. c., S. 716, 717.

Zu denselben Werten führt ferner die ebenfalls von Mecke[1]) angegebene Beziehung

$$D_2 \cdot r_0 = \frac{\omega^2}{2B} \cdot r_0 = Z_i \cdot (q-1)^2).$$

Erwähnenswert dürfte in diesem Zusammenhang sein, daß, ähnlich wie dies bei den Halogenwasserstoffen von Kratzer[3]) festgestellt worden ist, auch bei den Alkalihydriden das Verhältnis x/r konstant zu sein scheint.

Bevor jedoch endgültige Aussagen über die Zusammenhänge gemacht werden können — hier soll nur auf eventuell vorhandene Beziehungen aufmerksam gemacht werden, da die Bestimmung der Kompressibilitäten der Alkalihydride experimentell sehr schwierig ist (vgl. Dichtebestimmung) —, ist es nötig, das Zahlenmaterial entweder von bandenspektroskopischer oder von gittertheoretischer Seite her zu ergänzen.

---

[1]) R. Mecke, l. c., S. 405.

[2]) Allerdings muß hier gesagt werden, daß andere Berechnungsarten mit D_0 und $f(p, q)$ zu Resultaten führen, die noch besonderer Nachprüfung bedürfen; hingewiesen sei hier nur auf die Rolle, die dabei der Faktor $^2/_3$ spielt, sowie auf M. Born u. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924; F. Hund, ebenda **32**, 1, 1925; A. Unsöld, ebenda **43**, 563, 1927; E. A. Hylleraas, ebenda **63**, 793, 1930; R. Rydberg, ebenda **73**, 376, 1931; O. Klein, ebenda **76**, 226, 1932; R. Mecke, l. c. S. 408, 409.

[3]) A. Kratzer, l. c., S. 307.

Die elektrische Leitfähigkeit des Quecksilbers bei hohen Temperaturen.

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1932.)

Es wurden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit des Quecksilbers bis zu einer Temperatur von 900° C bei 300 Atm., sowie des Druckkoeffizienten der Leitfähigkeit zwischen 300 und 600 Atm. bis zu 600° C ausgeführt. Die experimentelle Druckanordnung und die verschiedenen angewandten Meßmethoden für die Leitfähigkeitsmessung werden beschrieben und die Resultate der Messungen angegeben.

1. Einleitung.

Bei Beginn dieser Arbeit im Jahre 1931 gab es keine Messungen der elektrischen Leitfähigkeit des Quecksilbers über seinen normalen Siedepunkt (357° C) hinaus. Das Ziel meiner Untersuchungen war, solche Messungen bis zu möglichst hohen Temperaturen, also bei erhöhten Drucken, durchzuführen, um den Verlauf des spezifischen Widerstandes von flüssigem Quecksilber in einem möglichst großen Temperaturgebiet zu erhalten. Gerade bei Quecksilber hätte man am ehesten von allen Metallen Anomalien (etwa eine besonders starke Leitfähigkeitsabnahme) bei hohen Temperaturen erwarten dürfen, da Quecksilber von allen Metallen den tiefsten kritischen Punkt haben mußte. Der kritische Punkt war bei Beginn dieser Arbeit ebenfalls noch nicht festgestellt; doch konnte aus Dichtemessungen von Bender[1]) bis in die Nähe des kritischen Punktes seine Lage zu etwa 1500° C abgeschätzt werden. Es wäre mir zwar nicht möglich gewesen, mit den Mitteln, die mir zur Druckerzeugung zur Verfügung standen — eine Cailletetpumpe für normal 300 Atm., die auf 600 Atm., allenfalls auch noch auf 1000 Atm. überlastet werden konnte —, so hohe Temperaturen zu erreichen, zu denen nach der Dampfdruckkurve des Quecksilbers, die von Bernhardt[2]) gemessen ist, Drucke in der Gegend von 2000 Atm. gehören. Doch lag mir daran, die Messungen zunächst in dem mir zugänglichen Druckgebiet durchzuführen, um dann eventuell später eine Anordnung für höhere Drucke zu beschaffen.

[1]) J. Bender, Phys. ZS. **16**, 246, 1915; **19**, 410, 1918.
[2]) F. Bernhardt, ebenda **26**, 265, 1925.

Nun ist inzwischen — nachdem schon ein großer Teil meiner Untersuchungen ausgeführt war — eine Veröffentlichung von Birch[1]) erschienen, der an der Harvard-Universität die Leitfähigkeit des Quecksilbers in einem sehr großen Druck- und Temperaturgebiet gemessen hat, und dabei auch den kritischen Punkt des Quecksilbers zu 1460° C und 1640 Atm. feststellen konnte.

Ich habe mich trotzdem dazu entschlossen, die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse meiner Messungen und die angewandten Methoden zu veröffentlichen. Es handelt sich ja um ein erstmals untersuchtes Gebiet, so daß eine gegenseitige Kontrolle durch unabhängige Messungen nur wünschenswert sein kann. Es sei übrigens gleich vorweggenommen, daß in dem von mir gemessenen Bereich meine Resultate mit denen von Birch innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Meßmethoden übereinstimmen.

II. Die Druckanordnung.

Die Auswahl der Druckanordnung wurde durch folgende Gesichtspunkte bestimmt: Da eine Vorrichtung zur Erzeugung hoher *Gas*drucke nicht zur Verfügung stand, mußte mit *Flüssigkeits*druck gearbeitet werden. Als Druckflüssigkeit kam dabei in der Versuchsbombe nur *Wasser* in Frage, da organische Flüssigkeiten bei den notwendigen hohen Temperaturen verkohlen. Die Cailletetpumpe wurde mit Ricinusöl betrieben, das in einem besonderen Zwischengefäß an das Druckwasser angrenzte. Die Erhitzung der *ganzen* Versuchsbombe, etwa in einem großen elektrischen Ofen, verbot sich erstens wegen der Herabsetzung der Festigkeit des Stahls bei hohen Temperaturen, und dann auch wegen der Gefährlichkeit großer Mengen hochgespannten Wasserdampfes bei einer etwaigen Explosion. Auch wären druckfeste, elektrisch isolierte Durchführungen für hohe Temperaturen schwer zu konstruieren gewesen. Es wurde daher ein ganz kleiner elektrischer Ofen möglichst gut wärmeisoliert im *Innern* der Druckflüssigkeit angebracht, in dessen Innerem sich dann wieder die eigentliche Quecksilbermeßanordnung befand, während die ganze Versuchsbombe während des Betriebes von außen energisch mit fließendem Wasser gekühlt wurde.

Die Versuchsbombe (Fig. 1), die teils in senkrechter, teils in waagerechter Lage benutzt wurde, bestand aus einem nahtlosen Stahlrohr von 18 mm lichter Weite und 6 mm Wandstärke. Boden und Deckel waren aus Rundeisen von 6 cm Durchmesser hergestellt, der Boden eingelötet und mit dem abnehmbaren Deckel durch sechs Zugstangen von 8 mm Durch-

[1]) F. Birch, Phys. Rev. **41**, 641, 1932.

messer verschraubt. Zur Abdichtung des Deckels bewährten sich bis 300 Atm. Dichtungsringe aus Blei, bei höheren Drucken solche aus weichem Kupfer. Durch den Boden führte die Druckwasserzuleitung, durch den Deckel sechs isolierte Durchführungen für die verschiedenen Stromkreise. Als siebente Zuleitung konnte die Masse der Bombe dienen. Eine ganz ähnliche Bombe, nur ohne elektrische Durchführungen, diente als Zwischengefäß für die Grenzfläche Ricinusöl—Wasser.

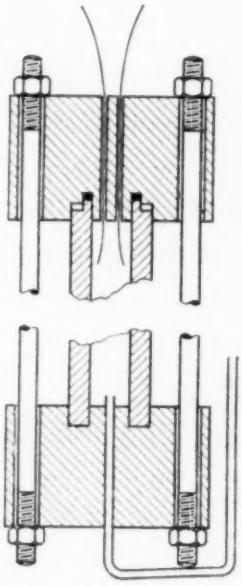


Fig. 1.
Die Versuchsbombe.

Etwas Schwierigkeit machte die Anbringung von sechs isolierten, druckfesten Durchführungen auf einem Kreisbereich von nur 9 mm Radius. Zuerst wurden die Durchführungen nach Art der Fig. 2a ausgeführt. Die Bohrung durch den Bombendeckel hat 2 mm Durchmesser und ist gegen innen zu einem Hohlkonus von maximal 4 mm Durchmesser erweitert. Hierin steckt ein Glasröhrchen *a* mit angeschliffenem Konus *b*, durch das der 1 mm starke Zuführungsdraht *c* führt, der durch das aufgelötete Klötzchen *d* gegen Herausdrücken gesichert ist. Das Ganze ist mit Chatterton eingekittet und von innen mit einer Chattertonschicht *e* überschichtet. Diese Art von Durchführungen bewährte sich gut

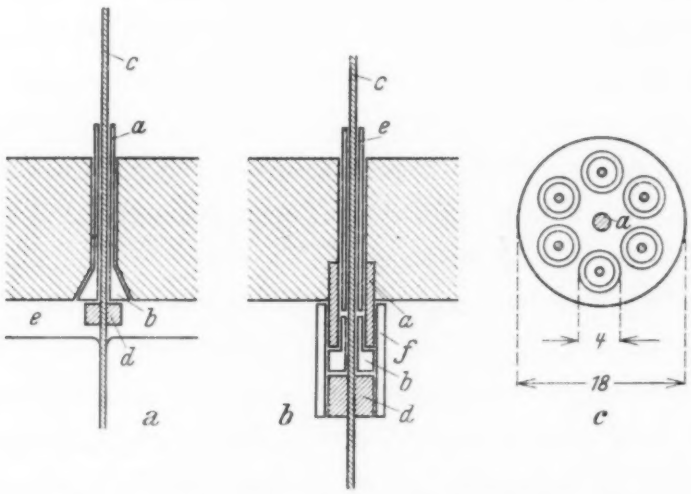


Fig. 2. Die isolierten, druckfesten Durchführungen.

bei nicht zu hohen Temperaturen. Wurde jedoch der Bombendeckel warm, was bei höheren Temperaturen trotz Außenkühlung nicht zu vermeiden war, so wurde die Fluidität des Chattertons groß genug, um ihn mit merklicher

Geschwindigkeit durch die Ritzen zwischen Glas und Metall fließen zu lassen, so daß meist nach einigen Betriebsstunden ziemlich grobe Undichtigkeiten entstanden.

Deswegen wurde später die völlig unverkittete Durchführungsart der Fig. 2b verwendet, die noch den Vorteil hat, daß jede Durchführung bequem *einzeln* herausgenommen und ausgewechselt werden kann. Die 2 mm-Bohrung durch den Bombendeckel ist hier innen auf 3 mm erweitert. Dort ist ein Messingröhrchen *a* eingelötet, in welchem ein Hartgummikörper *b* steckt, der mit seinem dünnen Ende in die 2 mm-Bohrung des Messingröhrchens paßt, mit seinem dicken Ende die zylindrische Außenfläche des Röhrchens (3 mm Durchmesser) fortsetzt und außerdem noch eine zentrale Bohrung von 1 mm besitzt. Durch diese Bohrung wird der Zuleitungsdraht *c* gesteckt, der einen aufgelöteten Messingzylinder *d* von ebenfalls 3 mm Durchmesser trägt und in der Bohrung durch den Bombendeckel noch durch ein lose eingelegtes Glas- oder Quarzröhrchen *e* isoliert ist. Alle Teile werden unverkittet aufeinandergesteckt und nun einfach dadurch abgedichtet, daß über die gemeinsame 3 mm-Zylinderfläche Messing—Hartgummi—Messing ein stramm sitzender Gummischlauch *f* (Ventilschlauch) gezogen wird. Derartige Durchführungen haben sich bis 600 Atm. auch bei höheren Temperaturen gut bewährt. Sie sind zwar nicht absolut dicht, öfters sickert ein wenig Druckwasser irgendwo durch, aber diese geringe Undichtigkeit, die höchstens ein Nachregulieren des Druckes in Abständen von 10 Minuten notwendig machte, war für den vorliegenden Zweck nicht störend.

Fig. 2c zeigt noch, wie die sechs Durchführungen auf der zur Verfügung stehenden Fläche untergebracht sind. In der Mitte ist ein in die Bombe hineinragender 2 mm-Messingdraht *a* eingelötet, der den Meßapparat mechanisch trägt und außerdem als siebente Stromzuführung dient.

Bei einem Teil der Messungen bei niederem Druck wurde zur Füllung der Versuchsbombe statt Wasser *Stickstoff* benutzt, der direkt aus einer Stahlflasche entnommen und bis zu dem gewünschten Druck eingelassen wurde. Die Messung des Druckes erfolgte in allen Fällen durch technische Manometer mit 200, 300 und 1000 Atm. Meßbereich.

III. Die Heizung.

Bei Wasserfüllung der Versuchsbombe war das Heizungsproblem dadurch erschwert, daß einmal die Wärmeisolation nicht sehr hoch getrieben werden konnte, daß weiter möglichst wenig Wasser auf die hohe Temperatur

kommen sollte, daß starke Strömungen im Druckwasser möglichst zu vermeiden waren, und endlich durch die Tatsache, daß Quarz und Platin bei Temperaturen von rund 1000° C von Wasser schon ziemlich stark angegriffen werden.

Die Heizwicklung aus 0,2 mm-Platindraht (teils auch 0,1 mm-Draht, doppelt genommen) ist direkt auf den eigentlichen Meßapparat aufgewickelt, der äußerlich aus einem Rohr aus Supremaxglas (bis 650° C) oder Quarzglas von 2 bis 3 mm lichter Weite und 3 bis 4 mm Außendurchmesser besteht. Über die Heizwicklung wurden dann, wie Fig. 3 zeigt, zwei möglichst anschließende halb hohlzylindrische Formstücke aus dicht gebranntem Al_2O_3 von 12 mm Außendurchmesser gelegt, die zur Wärmeisolation dienten. Der verbleibende Zwischenraum wurde mit einem Brei aus Wasser und gepulvertem MgO, in manchen Fällen auch mit nassen Asbestfasern möglichst gut ausgefüllt.

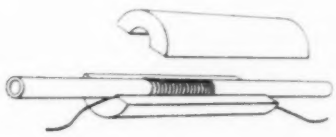


Fig. 3. Der elektrische Ofen.

Die Platinheizwicklung hielt in dem Wasser nie sehr lange. Manchmal brannte sie schon durch, wenn im Innern des Rohres erst 800° C erreicht waren. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die Heizdrähte selbst eine höhere Temperatur gehabt haben können.

Auch das Quarzglas wurde bei hohen Temperaturen stark vom Wasser angegriffen. So war nach etwa 1 Stunde Betrieb bei 900° C die Schraubenlinie, entlang welcher der Platindraht gewickelt war, etwa $^1/_2$ mm tief in das Quarzglas eingefressen, und auch auf der zwischenliegenden Fläche zeigte sich eine beträchtliche Aufrauhung. Es mußte daher öfters ein neuer Meßapparat eingesetzt werden.

Die Platinheizwicklung besaß kalt einen Widerstand von etwa 5 Ohm, der Heizstrom ging bis 7 Amp. Um 900° C zu erreichen, war eine Heizleistung von nahezu 1 kW erforderlich. Geheizt wurde mit 220 Volt Wechselstrom (und Regulierwiderstand), um Elektrolyse im Druckwasser zu vermeiden. Es ergab sich, daß bei hohen Temperaturen die Wärmeisolation des Ofens stark vom Druck abhing (Dichteänderung des Wassers!), so daß bei Erhöhung des Druckes der Heizstrom oft beträchtlich erhöht werden mußte, um wieder dieselbe Temperatur zu erhalten. Sämtliche Heizungen mit Wasser als Bombenfüllung wurden bei mindestens 300 Atm. ausgeführt, um über den kritischen Druck des Wassers zu sein und ein unstetiges Sieden des Druckwassers zu vermeiden.

Wesentlich einfacher gestaltete sich die Heizeinrichtung bei den Apparaten, die mit Stickstoff als Bombenfüllung benutzt wurden. Hier

bestand die Heizwicklung einfach aus Chromnickelband von 1 × 0,1 mm², die Wärmeisolation aus einigen Lagen übergewickelter Asbestschnur. Die Wärmeisolation war hier viel besser, wenn auch stark vom Druck abhängig. Zur Erreichung einer Temperatur von 700° C genügte bei 50 Atm. N_2-Druck eine Heizleistung von wenig über 100 Watt; die Heizung geschah hier mit Gleichstrom.

Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem H-1-Edelmetall-Thermoelement der Firma Siebert, dessen 0,1 mm starke Drähte in Quarzglaskapillaren geführt wurden, und zwar so, daß der eine Draht in eine sehr feine Kapillare gezogen, und diese samt dem außen an ihr entlang führenden anderen Draht in eine etwas weitere, unten geschlossene Kapillare gesteckt wurde. So wies das ganze Thermoelement samt Isolation beider Schenkel nur einen Außendurchmesser von 1 mm auf. Zwei von den früher besprochenen Durchführungen durch den Deckel der Bombe bestanden nicht aus Kupfer, sondern aus je einem Ausgleichsmetall, das gegen den jeweiligen Pol des H-1-Elementes keine Thermokraft besitzt. An diese 1 mm starken Durchführungen waren die Thermoelementdrähte im Innern der Bombe angeklemmt. Die eigentlichen „äußeren Löststellen" des Thermoelementes lagen so am Ende der Ausgleichsdrähte, 1 m von der Bombe entfernt, und wurden auf Raumtemperatur gehalten.

IV. Meßmethoden und Meßapparate.

Die Messung der Leitfähigkeit geschah nach verschiedenen Methoden und mit über einem halben Dutzend verschiedenen Apparaten. Zwei Meßprinzipien kamen vor allem zur Anwendung.

Beim ersten Meßprinzip enthielt ein einfacher Stromkreis den zu messenden Quecksilberwiderstand in Form einer mit Quecksilber gefüllten Kapillare, die an der Stelle höchster Ofentemperatur, wo auch die Lötstelle des Thermoelementes lag, eine sehr enge Einschnürung hatte, um dort einen möglichst großen Teil des Gesamtwiderstandes zu konzentrieren. Gemessen wurde der Strom, den eine exakt bekannte kleine Spannung durch den Stromkreis trieb, mit Hilfe eines Milliamperemeters.

Die Verengerungen in der Meßkapillare waren nach Art der Fig. 4 angeordnet. Fig. 4a zeigt die einfachste Anordnung, Fig. 4b eine Variation dieser Anordnung mit *zwei* Kapillaren, die oben möglichst gleich weit sind und sich nur durch die Verengerung unterscheiden. Der Widerstand kann wahlweise zwischen 1 und 2 oder zwischen 1 und 3 gemessen werden. Sind beide Zuleitungen genau gleich, so liefert die Differenz beider Messungen den Widerstand der Verengerung *allein*.

Fig. 4c zeigt eine U-förmige Kapillare mit *zwei* Verengerungen. Das Hg im äußeren Rohr dient in diesem Falle nur als Temperaturbad. In allen drei Fällen ist der Übersichtlichkeit halber das Thermoelement nicht gezeichnet.

Die Länge der Verengerungen war 2 bis 3 cm, ihr Durchmesser so klein, daß ein Quecksilberwiderstand von 2 bis 5 Ohm, in einem Falle sogar 13 Ohm entstand. Der Widerstand der übrigen Teile des Stromkreises, mit Ausnahme des 3 Ohm-Milliamperemeters, bewegte sich zwischen 0,5 und 1,5 Ohm. Der Meßstrom war 10 bis 25 mA und konnte mit einer Genauigkeit von $1^0/_{00}$ bestimmt werden. Da der Widerstand der Verengerungen mindestens ein Drittel des Gesamtwiderstandes (einschließlich Instrumentwiderstand) ausmachte, liefert dies für die reine Widerstandsmessung des Hg eine Genauigkeit von $3^0/_{00}$. Diese Genauigkeit kann allerdings nicht voll ausgenutzt werden, da man zunächst nicht weiß, wie der gemessene Widerstand zwischen dem heißesten Teil des Hg (im wesentlichen Verengerung) und den kälteren Hg-Teilen + Zuleitungen aufzuteilen ist. Macht man die vereinfachte Annahme, daß der erstere Teil des Widerstandes durchweg auf der maximalen Ofentemperatur, der letztere Teil durchweg sich konstant auf Zimmertemperatur befindet, so kann man die Aufteilung vornehmen, sobald man bei zwei verschiedenen, nicht zu hohen Temperaturen t_1 und t_2 die Gesamtwiderstände R_1 und R_2 mißt, und den sehr genau bekannten Temperaturkoeffizienten α des Hg-Widerstandes bei mäßigen Temperaturen benutzt. Denn es ist, wenn R_z den Widerstand der Zuleitungen + kaltem Hg, R_0 den Widerstand des erhitzten Hg-Teiles bei der Temperatur 0^0 C bedeutet:

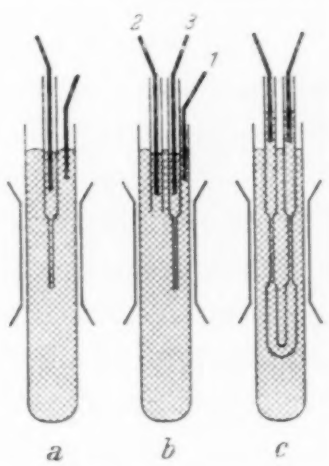


Fig. 4. Meßkapillaren in der ersten Anordnung.

$$R_1 = R_z + R_0 (1 + \alpha t_1),$$
$$R_2 = R_z + R_0 (1 + \alpha t_2),$$

woraus bei bekanntem t_1, t_2, R_1, R_2 und α die Unbekannten R_z und R_0 sich berechnen. So wurde auch tatsächlich bei den einzelnen Meßreihen verfahren, d. h. es wurde die Übergangszone der Temperatur vernachlässigt. Man kann leicht nachrechnen, daß der in dieser Übergangszone liegende Teil der Hg-Säule einen relativ sehr kleinen Widerstand besitzt; die Zuleitungen sind bis zum Bombendeckel aus Konstantandraht, also sowieso temperaturunempfindlich. Immerhin wird durch die nicht ganz zuverlässige

Aufteilung in die Widerstandswerte des temperaturabhängigen Hg-Anteils eine Unsicherheit von 1 bis 2% gebracht, die bei dieser Methode in Kauf genommen werden muß.

Bei der Anordnung Fig. 4b entfällt zwar theoretisch die Aufteilung, da hier ja der Widerstand der Verengerung *allein* gemessen wird. Es zeigte sich jedoch, daß die Widerstände der beiden Zuleitungen 2 und 3 nie so exakt gleich ausfallen, daß man nicht doch noch eine Korrektion der geschilderten Art anbringen müßte. Außerdem verliert man durch die etwas unsichere Differenzmessung etwa ebensoviel an Genauigkeit, wie durch den kleineren Betrag der Korrektion zu gewinnen ist, so daß auch hier keine niedrigere Fehlergrenze erhalten wird.

Sehr störend machten sich bei allen drei Anordnungen Strömungen im Quecksilber in dem äußeren Rohr (lichte Weite 2 bis 3 mm) geltend. Das Rohr stand senkrecht und wurde in der Mitte geheizt, so daß heiße Hg-Partien durch kältere überschichtet waren. Dies führte zu so starken Strömungen, daß bei höheren Temperaturen überhaupt keine Temperaturkonstanz mehr erreicht werden konnte und die Genauigkeit der Temperaturmessung außerordentlich herabgesetzt wurde. Diese Ungenauigkeit konnte schließlich nur dadurch vermieden werden, daß entweder in Anordnung 3c das äußere Hg, das ja dort nur als Wärmebad wirkt, durch einen dicken Brei aus Asbestfasern und Wasser ersetzt wurde, oder in Anordnung 3a das äußere Hg nur ganz niedrig, im heißesten Ofenteil, eingefüllt war. Die eigentliche Meßkapillare hat einen so kleinen Querschnitt, daß dort störende Strömungen nicht auftreten.

Das zweite Meßprinzip, das zur Anwendung kam, beruht darauf, daß durch eine etwas dickere Hg-Säule, die in der Mitte geheizt wird, ein Strom genau bekannter Stärke geschickt wird, und nun die Spannungsdifferenz zweier nur wenig auseinanderliegender Punkte im Innern des Ofens mit Hilfe zweier Sonden gemessen wird. Als Sonden dienten zwei dünne, mit Quecksilber gefüllte Quarzkapillaren, in die erst weit außen, im kalten Teil des Apparates, Konstantanelektroden eingeführt waren. Der Widerstand der Sonden, der sich natürlich auch mit der Heiztemperatur ändert, braucht nicht bekannt zu sein, wenn er klein gegen den Widerstand des Spannungsmeßkreises ist. Die ganze Anordnung, die zur Vermeidung von Strömungen im Hg waagerecht lag, zeigt Fig. 5. Das äußere Rohr *a* ist in der Mitte durch den Ofen *b* geheizt. *c* ist das Thermoelement, *d* und *e* die Stromdrähte. Die Potentialsonden *f* und *g* sind als Hg-Kapillaren bis in die heiße Zone hereingeführt; die Spannung zwischen ihren End-

punkten h und i wird gemessen. k ist ein Reservoir für die Ausdehnung des Quecksilbers, das den ganzen Apparat völlig erfüllt. Die Füllung geschieht im Vakuum.

Die Fig. 5 ist der Deutlichkeit wegen in der Querausdehnung sehr stark übertrieben. In Wirklichkeit ist die äußere Röhre a 20 cm lang und hat weniger als 2 mm (!) lichte Weite. Sie wird in der Mitte auf eine Länge von 8 cm geheizt. Der Sondenabstand h—i beträgt 8 mm. Der Widerstand der Hg-Säule zwischen h und i beträgt bei 0° C etwa 0,007 Ohm, der Meßstrom 1 Amp., die Sondenspannung also 7 mV, bei höheren Temperaturen entsprechend mehr. Die Spannungsmessung geschieht mit einem Türmchengalvanometer mit einer Ablesegenauigkeit von etwa $^1/_2$ bis 1%. Der Widerstand im Spannungsmeßkreis ist über 2000 Ohm. Etwaige Thermokräfte und sonstige vagabundierende Spannungen werden bei ausgeschal-

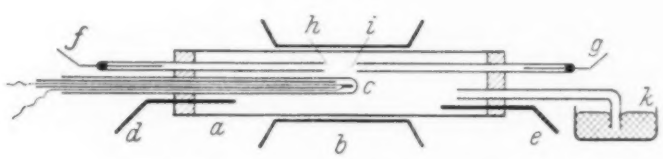


Fig. 5. Die zweite Meßanordnung.

tetem Meßstrom abgelesen und nachher in Abzug gebracht. Die Methode ist den vorher geschilderten an Genauigkeit überlegen, da sie sofort und ohne Umrechnung den relativen Widerstand einer Quecksilbersäule liefert, die sich unter sicher homogener Temperatur befindet.

Sämtliche Apparate waren entweder aus Supremaxglas oder für höhere Temperaturen aus durchsichtigem Quarzglas gebaut. Undurchsichtiges Quarzgut, das auch versucht wurde, bewährte sich nicht, da es bei höheren Temperaturen Luft abgab, die die Quecksilbersäule in den feinen Kapillaren unterbrach.

V. Die Meßergebnisse.

a) Elektrische Leitfähigkeit. Die Messungen mit Wasserfüllung in der Bombe wurden alle bei dem konstanten Druck von 300 Atm. ausgeführt. Diejenigen mit Stickstoffüllung bei 50 Atm.: die Resultate wurden dann mit Hilfe des nachher gemessenen Druckkoeffizienten auf 300 Atm. umgerechnet. Alle Angaben sind Relativwerte und auf die Leitfähigkeit bei 0° C und 300 Atm. gleich 1,00 bezogen.

Frühere Messungen[1]) nach einer elektrodenlosen Leitfähigkeitsmeßmethode hatten ergeben, daß bis 400° C die relative Leitfähigkeit

[1]) W. Braunbek, ZS. f. Phys. **73**. 312. 1931.

des Quecksilbers (bei nur einigen Atmosphären Druck) sich ziemlich genau durch die lineare Beziehung

$$L_t/L_0 = 1 - 9{,}00 \cdot 10^{-4}\, t$$

darstellen läßt. Die ersten vorläufigen Messungen dieser Arbeit[1]) schienen anzudeuten, daß diese lineare Beziehung sogar bis 650° C einigermaßen gilt. Es zeigte sich jedoch, daß die Genauigkeit der ersten Messungen infolge verschiedener Störungen, insbesondere der geschilderten Quecksilberströmungen, nicht groß genug war, um diesen Schluß zu rechtfertigen. Spätere, genauere Messungen ergaben nach verschiedenen Methoden übereinstimmend, daß bei höheren Temperaturen die Leitfähigkeit *langsamer* sinkt, als es nach der linearen Beziehung der Fall sein müßte, und daß schon bei 400° C (und 300 Atm.) eine Abweichung von etwa 1%, bei 600° C schon eine solche von etwa 8% gegen die lineare Beziehung vorhanden ist.

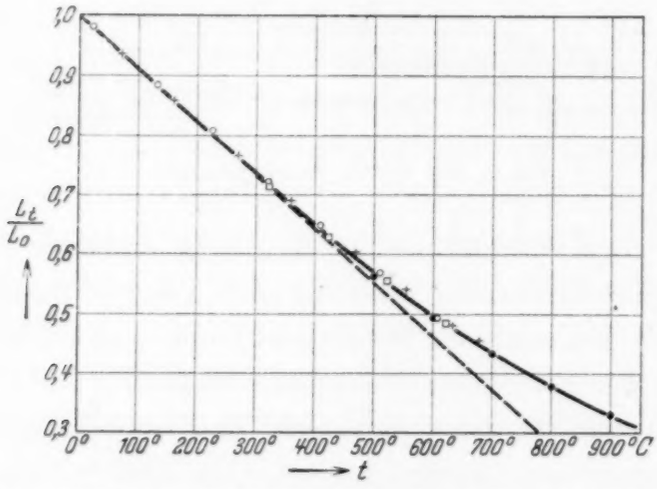


Fig. 6. Die relative Leitfähigkeit des Quecksilbers in Abhängigkeit von der Temperatur.

Fig. 6 zeigt die Zusammenstellung einiger Meßreihen, die mit drei verschiedenen Apparaten, und zwar ● und ⊡ mit solchen nach Fig. 4 und Wasserfüllung, ⊙ und + mit einem Apparat nach Fig. 5 und Stickstoffüllung ausgeführt sind. Die Resultate der letzteren sind auf 300 Atm. umgerechnet. Die gestrichelte Gerade stellt die lineare Beziehung dar. Bei den niedrigeren Temperaturen, wo diese Beziehung offensichtlich erfüllt ist, sind der Übersichtlichkeit halber nur die Meßpunkte ⊙ und + eingetragen.

Tabelle 1 bringt einen Vergleich der aus der ausgleichenden Kurve der Fig. 6 entnommenen Werte mit den Ergebnissen von Birch (l. c.).

[1]) W. Braunbek, Vortrag auf der Physikertagung in Bad Nauheim; Phys. ZS. **33**, 830, 1932.

Die letzteren sind mit Hilfe des von ihm selbst angegebenen Druckkoeffizienten von 500 Atm. auf 300 Atm. umgerechnet und auf den Wert 1,00 für 0° C und 300 Atm. bezogen.

Tabelle 1.

t	Relative Leitfähigkeit bei 300 Atm.		t	Relative Leitfähigkeit bei 300 Atm.	
	nach meinen Messungen	nach Birch		nach meinen Messungen	nach Birch
0°	1,00	1,00	600°	0,50	0,51
100	0,91	0,91	700	0,43⁵	0,44
200	0,82	0,83	800	0,38	0,37
300	0,73⁵	0,74⁵	900	0,33	0,31
400	0,65	0,67	1000	—	0,24
500	0,57	0,59			

Zwischen beiden Meßreihen besteht eine kleine systematische Abweichung, die jedoch nirgends 0,02 übersteigt. Die Abweichung dürfte innerhalb der Meßgenauigkeit der angewandten Methoden liegen.

b) Druckkoeffizient der Leitfähigkeit. Auch den Druckkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit suchte ich bei meinen Messungen bei höheren Temperaturen zu ermitteln. Er war vorher nur von Bridgman[1]) bis 100° C bestimmt worden. Die Messung des Druckkoeffizienten stellt die höchsten Anforderungen an die Meßgenauigkeit. Der Druckkoeffizient beträgt bei 0° C nur $3 \cdot 10^{-5}$ pro Atmosphäre. 300 Atm. Druckänderung geben also erst 1 % Leitfähigkeitsänderung, ebensoviel wie 10° C Temperaturänderung. Auf gute Temperaturkonstanz ist also größter Wert zu legen.

Auf den ersten Blick scheint es, daß mit einer Meßmethode der beschriebenen Art, die 1 bis 2% Fehlergrenze hat, überhaupt nicht an eine Bestimmung des Druckkoeffizienten gedacht werden kann. Man muß jedoch beachten, daß diese relativ große Ungenauigkeit der Methode erst durch die unbekannte Temperaturveränderlichkeit des Zuleitungswiderstandes R_z hereinkommt, und daß bei *konstanter Temperatur* für die Variation des Widerstandes mit dem Druck die volle Meßgenauigkeit von 3‰ zur Verfügung steht, die durch Mittelbildung aus mehreren Einzelmessungen auf 1‰ verbessert werden kann. 1‰ Genauigkeit des relativen Widerstandes bedeutet bei 300 Atm. Druckänderung eine Genauigkeit von 10% der Widerstands*änderung*, also auch des Druckkoeffizienten. Die Druckabhängigkeit des Zuleitungswiderstandes ist dagegen zu ver-

[1]) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **47**, 345, 1911 und weitere Arbeiten.

nachlässigen. Die zweite Stelle der Angabe ist also jeweils um einige Einheiten unsicher.

Die Messungen wurden mit einem Apparat nach Fig. 4 so ausgeführt, daß bei einer bestimmten Temperatur eine Anzahl Leitfähigkeitsmessungen bei 300 Atm. erfolgten, dann bei *derselben* Temperatur einige Messungen bei 600 Atm. und zum Schluß wieder bei 300 Atm. Die Messungen liefern also den Druckkoeffizienten zwischen 300 und 600 Atm. Da bei der Druckänderung bei konstantem Heizstrom die Temperatur sich beträchtlich änderte, mußte sie jedesmal neu einreguliert werden. Dies geschah abwechselnd von höheren und von niedrigeren Temperaturen her; es war dabei eine Reproduzierbarkeit auf etwa $^1/_2{}^0$ C vorhanden. Bei höheren Temperaturen wurde die Reproduzierbarkeit schlechter, und es war insbesondere nicht möglich, bei Temperaturen über 600° die notwendige gute zeitliche Konstanz der Temperatur zu erreichen. Deswegen ist die Messung des Druckkoeffizienten auf dieses Temperaturgebiet beschränkt.

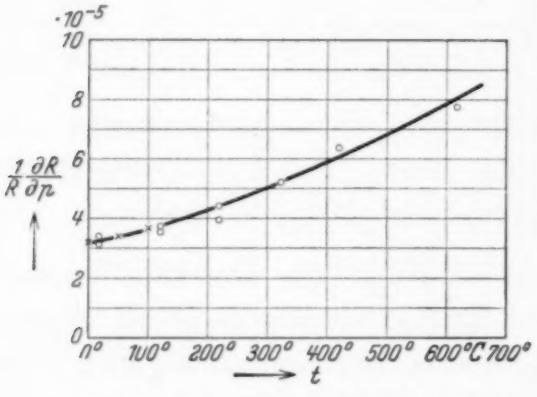


Fig. 7. Der Druckkoeffizient der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Meßwerte zeigt Fig. 7. Die durch × charakterisierten Meßwerte sind diejenigen von Bridgman (l.c.).

Tabelle 2 gibt die aus der Kurve in Fig. 7 entnommenen Werte des Druckkoeffizienten in Gegenüberstellung mit den neuen Werten von Birch (l. c.) für 500 Atm.

Tabelle 2.

t	Druckkoeffizient · 10^5		t	Druckkoeffizient · 10^5	
	nach meinen Messungen (300 bis 600 Atm.)	nach Birch (500 Atm.)		nach meinen Messungen (300 bis 600 Atm.)	nach Birch (500 Atm.)
0°	3,2	3	600°	7,9	10
100	3,7	4	700	—	14
200	4,3	4	800	—	17
300	5,1	5	900	—	21
400	5,9	6	1000	—	26
500	6,8	7	1100	—	33

Die Übereinstimmung ist gut, mit Ausnahme des letzten Wertes bei 600° C. Dieser Wert ist in meinen Messungen nicht mehr sehr sicher. Doch dürfte auch der Wert 10 von Birch zu hoch sein, da seine Werte bei 500°

einen schwer erklärlichen Knick aufweisen, indem bis 500° C die Differenzen aufeinanderfolgender Werte meist 1 sind, von 500° C an aber *plötzlich* 3 bis 4 werden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß meine Messungen innerhalb der Genauigkeit, die für Untersuchungen in einem so ungewöhnlichen Drucktemperaturgebiet in Frage kommen kann, durch die Ergebnisse von Birch gut bestätigt werden. Die letzteren haben allerdings den Vorzug, sich über ein noch unwesentlich größeres Temperatur- und Druckintervall zu erstrecken und vor allem den lange vergeblich gesuchten *kritischen Punkt* des Quecksilbers mit einzuschließen.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, 30. November 1932.

Zum Bogenspektrum des Schwefels.

Von **Rudolf Frerichs** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 9. Dezember 1932.)

Das Bogenspektrum des Schwefels wurde im langwelligen Spektralbereich mit großer Dispersion untersucht. Von den zur Grenze ^4S des Ions gehörigen Termfolgen wurden die Quintettfolgen vervollständigt und die Triplettfolgen neu aufgestellt. Von den zu der Grenze ^2D des Ions gehörigen Termen wurden die den Konfigurationen $4\,s$ bzw. $4\,p$ gehörigen Terme ^3D bzw. ^3P und ^3F gefunden.

Die theoretisch zu erwartende Struktur des S I-Spektrums geht aus der Tabelle 1 hervor. Von den zur Grenze ^4S des Ions gehenden Termfolgen sind die Quintettermfolgen ^5S, ^5P und ^5D schon 1898 von Runge und Paschen[1]) aufgefunden worden. Ursprünglich von ihnen als Triplettterme angesehen, werden sie heute als Quintetterme gedeutet. Die Grundglieder dieser Serien sind von Meissner[2]) sowie von Bungartz[3]) auf Aufnahmen des roten und ultraroten Teiles des Schwefelbogenspektrums beobachtet worden. Hopfield[4]) hat eine Reihe von starken Tripletts im Schumanngebiet beobachtet und sie als Kombinationen zwischen dem Grundterm ^3P und neuen Termen der Folgen ^3S und ^3D gedeutet. Dieser Grundterm ist durch die Interkombination $3\,p(^4S)\,^3P - 4\,s(^4S)\,^5S$ an das Runge-Paschensche Seriensystem angeschlossen. Außer den auf diese Weise eingeordneten Linien treten im sichtbaren bzw. ultraroten Teile des Spektrums, wie auch im Schumanngebiet zahlreiche starke Linien auf, die ebenfalls zum S I-Spektrum gehören. Es wird im folgenden versucht, die langwelligen Linien in das Serienschema einzuordnen.

Als Lichtquelle diente die positive Säule einer unkondensierten Entladung durch Schwefeldioxyd. Wie bereits vielfach in der Literatur erwähnt, treten in der Entladung durch Schwefeldioxyd im gelben bis ultravioletten Spektralbereich zahlreiche Banden auf, die die Untersuchung der schwächeren in diesem Gebiet gelegenen S I-Linien sehr schwierig machen. Oberhalb 6000 Å dagegen ist das Spektrum weitgehend frei von Banden. Bei niedrigem Druck erscheinen in der positiven Säule auch bei unkondensierter Ent-

---

[1]) C. Runge u. F. Paschen, Wied. Ann. **61**, 641, 1897.
[2]) K. W. Meissner, Phys. ZS. **13**, 668, 1914.
[3]) E. Bungartz, Ann. d. Phys. **76**, 709, 1925.
[4]) J. J. Hopfield, Nature **112**, 473, 790, 1923; Phys. Rev. **22**, 523, 1923.

ladung die stärkeren Linien des gut bekannten S II-Spektrums[1]). Bei Erhöhung des Druckes treten sie gegenüber den S I-Linien zurück, durch Zusatz von Helium dagegen werden sie bedeutend verstärkt. Auf diese Weise lassen sich auch unbekannte S II-Linien aus dem S I-Spektrum eliminieren.

Tabelle 1.

Theoretische Struktur des S I-Spektrums.

	$3p$	^3P	^1D	^1S	
	Grenze	$3s^2\,3p^3:{}^4S$	$3s^2\,3p^3:{}^2D$	$3s^2\,3p^3:{}^2P$	$3s\,3p^4:{}^4P$
$3s^2\,3p^3$	ns	$^5S,\ ^3S$	$^3D,\ ^1D$	$^3P,\ ^1P$	
	np	$^5P,\ ^3P$	$^3F,\ ^3D,\ ^3P$ $^1F,\ ^1D,\ ^1P$	$^3D,\ ^3P,\ ^3S$ $^1D,\ ^1P,\ ^1S$	
	nd	$^5D,\ ^3D$	$^3G,\ ^3F,\ ^3D,\ ^3P$ $^1G,\ ^1F,\ ^1D,\ ^1P$	$^3F,\ ^3D,\ ^3P$ $^1F,\ ^1D,\ ^1P$	
$3s\,3p^4$	$3p$				^3P

Ebenso wie bei Sauerstoff steigt auch bei Schwefel die Intensität der Bogenlinien mit steigender Stromstärke sehr beträchtlich. Als Lichtquelle für den langwelligen Teil des Spektrums wurden Quarzglasröhren mit möglichst großen, aus Nickelblech gefertigten Elektroden benutzt, deren ovale Kapillare „end on" auf den Spalt abgebildet wurde. Da die bisher uneingeordneten Gruppen eine sehr enge Struktur besitzen, wurde die erste Ordnung des der Reichsanstalt gehörigen 4 m-Gitters in der Aufstellung nach Paschen benutzt. Die mittlere Dispersion des Gitters beträgt in der ersten Ordnung ungefähr 4,3 Å/mm. Bei dem beträchtlichen Astigmatismus des Gitters ist der Intensitätsgewinn durch Vergrößerung der Dimensionen der Kapillaren bzw. ihres Bildes auf dem Spalt recht beträchtlich. Das zu den endgültigen Aufnahmen benutzte Entladungsrohr hatte eine ovale Kapillare von $4 \times 8\,mm^2$ Querschnitt und etwa 10 cm Länge. Zum Betrieb diente ein großer Drehstromtransformator von 75 kW (400/3000 Volt). Das mit großen Elektroden aus Nickelblech versehene Rohr lag in einem Wasserkasten und konnte bei den angegebenen Maßen der Kapillaren im Dauerbetrieb die beträchtliche Leistung von 14 bis 15 Amp. aufnehmen. Als Ballast wurden wegen der großen zu vernichtenden Energiebeträge Wasserwiderstände benutzt. Es gelang, mit dieser An-

[1]) Vollständigste Zusammenstellung des S II-Spektrums bei M. Gilles, Ann. de phys. **15**, 267, 1931.

ordnung die stärkeren Linien des S I-Spektrums bis herauf zu der Wellenlänge 10635 mit dem Gitter zu photographieren. Es wurden dazu folgende Platten benutzt: 6000 bis 7000: Agfa Superpan, 7000 bis 8000: Agfa 730, 8000 bis 8300: Agfa 810, 8300 bis 9000: Agfa 855 und oberhalb 9000 die neuen Kodak-Xenocyaninplatten. Die Platten wurden sämtlich mit

Tabelle 2.

Intensität	Wellenlänge	Wellenzahl beob.	Wellenzahl ber.	Einordnung
1 diff.	11 472	8715	8717	$4d\,(^4S)\,^5D_{0,1,2,3} - 4f\,(^4S)\,^5F$
	11 464	8721	8723	
1	11 453	8730	8730	$4d\,(^4S)\,^5D_4 - 4f\,(^4S)\,^5F$
5	10 635,91	9399,54	—	
8	10 459,46	9558,07	9558,07	$4s\,(^4S)\,^3S_1 - 4p\,(^4S)\,^3P_1$
4	10 456,79	9560,55	9560,55	$4s\,(^4S)\,^3S_1 - 4p\,(^4S)\,^3P_0$
8	10 455,47	9561,76	9561,76	$4s\,(^4S)\,^3S_1 - 4p\,(^4S)\,^3P_2$
0	10 034,63	9962,74	—	
1	10 032,48	9964,87	—	
0	10 031,29	9966,06	—	
3	10 018,83	9978,45	—	
0	9 996,93	10000,34	—	
0	9 995,56	10001,70	—	
0	9 971,71	10025,64	—	
3	9 963,02	10034,38	—	
8	9 958,90	10038,52	—	
8	9 949,84	10047,68	—	
8	9 932,26	10065,47	—	
0	9 923,60	10074,25	—	
2	9 911,85	10086,20	—	
2	9 908,80	10089,30	—	
5	9 741,93	10262,08	—	
8	9 739,74	10264,38	—	
3	9 736,95	10267,33	—	
8	9 697,33	10309,28	—	
10	9 693,68	10313,16	—	
1	9 691,64	10315,33	—	
2	9 686,11	11321,22	—	
10	9 680,80	10326,87	—	
0	9 678,92	10328,89	—	
1	9 677,50	10330,41	—	
10	9 672,34	10335,92	—	
12	9 649,94	10359,94	—	
5	9 633,78	10377,32	—	
1	9 501,21	10522,09	—	
2	9 499,16	10524,35	—	
0	9 498,04	10525,59	—	
1	9 479,83	10545,81	—	
3	9 477,86	10548,00	—	
4	9 455,43	10573,03	—	
2	9 445,03	10584,66	—	
2	9 437,60	10592,99	—	
8	9 437,11	10593,54	—	
8	9 421,93	10610,62	—	

Intensität	Wellenlänge	Wellenzahl beob.	Wellenzahl ber.	Einordnung
8	9413,46	10620,17	—	
3	9382,94	10654,71	—	
10	9237,49	10822,48	10822,29	$4s\,(^4S)\,^5S_2 - 4p\,(^4S)\,^5P_1$
10	9228,11	10833,47	10833,55	$4s\,(^4S)\,^5S_2 - 4p\,(^4S)\,^5P_2$
10	9212,91	10851,35	10851,45	$4s\,(^4S)\,^5S_2 - 4p\,(^4S)\,^5P_3$
3	9039,27	11059,81	11059,76	$4p\,(^4S)\,^3P_2 - 5d\,(^4S)\,^3D_2$
3	9038,72	11060,48	11060,45	$4p\,(^4S)\,^3P_0 - 5d\,(^4S)\,^3D_1$
2	9036,73	11062,90	11062,93	$4p\,(^4S)\,^3P_1 - 5d\,(^4S)\,^3D_1$
4	9036,32	11063,41	11063,45	$4p\,(^4S)\,^3P_1 - 5d\,(^4S)\,^3D_2$
6	9035,92	11063,91	11063,91	$4p\,(^4S)\,^3P_2 - 5d\,(^4S)\,^3D_3$
7	8884,23	11252,81	11252,80	$4d\,(^4S)\,^5D_3 - 5f\,(^4S)\,^5F$
5	8882,47	11255,04	11255,03	$4d\,(^4S)\,^5D_2 - 5f\,(^4S)\,^5F$
3	8880,70	11257,28	11257,29	$4d\,(^4S)\,^5D_1 - 5f\,(^4S)\,^5F$
1	8879,62	11258,65	11258,62	$4d\,(^4S)\,^5D_0 - 5f\,(^4S)\,^5F$
9	8874,53	11265,11	11265,14	$4d\,(^4S)\,^5D_4 - 5f\,(^4S)\,^5F$
3	8847,28	11299,79	11299,82	$4s\,(^2D)\,^3D_3 - 5f\,(^4S)\,^5F$
0	8846,29	11301,06	11301,09	$4s\,(^2D)\,^3D_3 - 5f\,(^4S)\,^3F$
1	8833,47	11317,46	11317,48	$4s\,(^2D)\,^3D_2 - 5f\,(^4S)\,^5F$
0	8832,48	11318,73	11318,75	$4s\,(^2D)\,^3D_2 - 5f\,(^4S)\,^3F$
0	8826,54	11326,35	11326,41	$4s\,(^2D)\,^3D_1 - 5f\,(^4S)\,^5F$
0	8825,57	11327,60	11327,68	$4s\,(^2D)\,^3D_1 - 5f\,(^4S)\,^3F$
10 (108)	8694,71	11498,09	11498,09	$4p\,(^4S)\,^5P_3 - 5d\,(^4S)\,^5D_4$
3 (28)	8694,01	11499,02	11499,05	$4p\,(^4S)\,^5P_3 - 5d\,(^4S)\,^5D_3$
0 (4)	8693,24	11500,04	11500,05	$4p\,(^4S)\,^5P_3 - 5d\,(^4S)\,^5D_2$
8 (56)	8680,45	11516,98	11516,95	$4p\,(^4S)\,^5P_2 - 5d\,(^4S)\,^5D_3$
3 (35)	8679,61	11518,10	11517,95	$4p\,(^4S)\,^5P_2 - 5d\,(^4S)\,^5D_2$
1 (9)	8679,00	11518,90	11518,82	$4p\,(^4S)\,^5P_2 - 5d\,(^4S)\,^5D_1$
2 (21)	8671,35	11529,07	11529,21	$4p\,(^4S)\,^5P_1 - 5d\,(^4S)\,^5D_2$
3 (27)	8670,65	11530,00	11530,08	$4p\,(^4S)\,^5P_1 - 5d\,(^4S)\,^5D_1$
1 (12)	8670,24	11530,54	11530,54	$4p\,(^4S)\,^5P_1 - 5d\,(^4S)\,^5D_0$
3	8668,42	11532,96	11532,86	$4s\,(^2D)\,^3D_3 - 4p\,(^2D)\,^3P_2$
2	8655,17	11550,62	11550,52	$4s\,(^2D)\,^3D_2 - 4p\,(^2D)\,^3P_2$
0	8684,52	11559,49	11559,45	$4s\,(^2D)\,^3D_1 - 4p\,(^2D)\,^3P_2$
4	8633,18	11580,03	11579,88	$4s\,(^2D)\,^3D_2 - 4p\,(^2D)\,^3P_1$
2	8626,60	11588,87	11588,81	$4s\,(^2D)\,^3D_1 - 4p\,(^2D)\,^3P_1$
3	8617,15	11601,58	11601,75	$4s\,(^2D)\,^3D_1 - 4p\,(^2D)\,^3P_0$
5	8452,18	11828,02	11827,93	$4p\,(^4S)\,^3P_2 - 6s\,(^4S)\,^3S_1$
2	8451,34	11829,19	11829,14	$4p\,(^4S)\,^3P_0 - 6s\,(^4S)\,^3S_1$
5	8449,57	11831,65	11891,62	$4p\,(^4S)\,^3P_1 - 6s\,(^4S)\,^3S_1$
1	8163,16	12246,79	—	
1	8155,93	12257,64	—	
1	8155,09	12258,91	—	
1	8153,44	12261,39	—	
2	8150,75	12265,44	—	
5	8148,42	12268,93	—	
5	8147,80	12269,86	—	
1	8136,07	12287,55	—	
4	8135,43	12288,52	—	
2	8133,02	12292,17	—	
4	8131,27	12294,82	—	
2	8125,44	12303,64	—	
3	8123,01	12307,31	—	
7	7931,63	12604,29	12604,31	$4d\,(^4S)\,^5D_3 - 6f\,(^4S)\,^5F$
5	7930,23	12606,51	12606,54	$4d\,(^4S)\,^5D_2 - 6f\,(^4S)\,^5F$

Intensität	Wellenlänge	Wellenzahl beob.	Wellenzahl ber.	Einordnung
3	7928,80	12608,79	12608,80	$4d\,(^4S)\,{}^5D_1 - 6f\,(^4S)\,{}^5F$
1	7927,98	12610,09	12610,13	$4d\,(^4S)\,{}^5D_0 - 6f\,(^4S)\,{}^5F$
9	7923,85	12616,66	12616,65	$4d\,(^4S)\,{}^5D_4 - 6f\,(^4S)\,{}^5F$
2	7902,06	12651,44	12651,33	$4s\,(^2D)\,{}^3D_3 - 6f\,(^4S)\,{}^5F$
1	7901,46	12652,41	12652,28	$4s\,(^2D)\,{}^3D_3 - 6f\,(^4S)\,{}^3F$
0	7891,03	12669,12	12668,99	$4s\,(^2D)\,{}^3D_2 - 6f\,(^4S)\,{}^5F$
0	7890,49	12670,00	12669,94	$4s\,(^2D)\,{}^3D_2 - 6f\,(^4S)\,{}^3F$
10	7696,71	12988,99	12988,92	$4p\,(^4S)\,{}^5P_3 - 6s\,(^4S)\,{}^5S_2$
8	7686,09	13006,94	13006,82	$4p\,(^4S)\,{}^5P_2 - 6s\,(^4S)\,{}^5S_2$
6	7679,62	13017,90	13018,08	$4p\,(^4S)\,{}^5P_1 - 6s\,(^4S)\,{}^5S_2$
2	7600,76	13152,97	13152,97	$4s\,(^2D)\,{}^3D_3 - 4p\,(^2D)\,{}^3F$
1 diff. viol.	7590,79	13170,23	13170,63	$4s\,(^2D)\,{}^3D_2 - 4p\,(^2D)\,{}^3F$
0	7585,74	13178,99	13179,56	$4s\,(^2D)\,{}^3D_1 - 4p\,(^2D)\,{}^3F$
3	7450,18	13418,79	13418,79	$4d\,(^4S)\,{}^5D_3 - 7f\,(^4S)\,{}^5F$
2	7448,95	13421,00	13421,02	$4d\,(^4S)\,{}^5D_2 - 7f\,(^4S)\,{}^5F$
1	7447,68	13423,29	13423,28	$4d\,(^4S)\,{}^5D_1 - 7f\,(^4S)\,{}^5F$
0	7446,97	13424,57	13424,61	$4d\,(^4S)\,{}^5D_0 - 7f\,(^4S)\,{}^5F$
5	7443,31	13431,19	13431,11	$4d\,(^4S)\,{}^5D_4 - 7f\,(^4S)\,{}^5F$
2	7424,16	13465,83	13465,81	$4s\,(^2D)\,{}^3D_3 - 7f\,(^4S)\,{}^5F$
1	7423,68	13466,70	13466,70	$4s\,(^2D)\,{}^3D_3 - 7f\,(^4S)\,{}^3F$
0	7414,20	13483,92	13483,47	$4s\,(^2D)\,{}^3D_2 - 7f\,(^4S)\,{}^5F$
0	7409,46	13492,53	13492,40	$4s\,(^2D)\,{}^3D_1 - 7f\,(^4S)\,{}^5F$
0	7244,89	13799,08	—	
6	7244,72	13799,35	—	
1	7243,72	13801,27	—	
3	7243,05	13802,55	—	
1	7242,44	13803,77	—	
2	7167,76	13947,78	13947,49	$4d\,(^4S)\,{}^5D_3 - 8f\,(^4S)\,{}^5F$
2	7166,64	13949,75	13949,72	$4d\,(^4S)\,{}^5D_2 - 8f\,(^4S)\,{}^5F$
0	7165,53	13951,98	13951,98	$4d\,(^4S)\,{}^5D_1 - 8f\,(^4S)\,{}^5F$
2 überl.	7165,12	13952,73	13953,31	$4d\,(^4S)\,{}^5D_0 - 8f\,(^4S)\,{}^5F$
4	7161,43	13959,84	13959,83	$4d\,(^4S)\,{}^5D_4 - 8f\,(^4S)\,{}^5F$
4	6994,57	14292,87	14292,83	$4p\,(^4S)\,{}^3P_2 - 7s\,(^4S)\,{}^3S_1$
1	6993,99	14294,00	14293,96	$4p\,(^4S)\,{}^3P_0 - 7s\,(^4S)\,{}^3S_1$
3	6992,78	14296,51	14296,52	$4p\,(^4S)\,{}^3P_1 - 7s\,(^4S)\,{}^3S_1$
1	6538,90	15288,87	—	
6	6538,57	15289,65	—	
2	6537,97	15291,05	—	
2	6536,67	15294,10	—	
4	6536,41	15294,70	—	
2	6535,63	15296,53	—	
3	6396,54	15629,14	15629,08	$4p\,(^4S)\,{}^3P_2 - 8s\,(^4S)\,{}^3S_1$
1	6396,08	15630,26	15630,29	$4p\,(^4S)\,{}^3P_0 - 8s\,(^4S)\,{}^3S_1$
2	6395,07	15632,73	15632,77	$4p\,(^4S)\,{}^3P_1 - 8s\,(^4S)\,{}^3S_1$
7	6175,85	16187,63	—	
3	6174,97	16189,94	—	
7 diff.	6173,64	16193,43	—	
3	6172,81	16195,60	—	
3	5278,91	18938,05	18938,05	$4s\,(^4S)\,{}^3S_1 - 5p\,(^4S)\,{}^3P_2$
2	5278,61	18939,13	18939,13	$4s\,(^4S)\,{}^3S_1 - 5p\,(^4S)\,{}^3P_1$
1	5278,04	18941,17	18941,17	$4s\,(^4S)\,{}^3S_1 - 5p\,(^4S)\,{}^3P_0$
2	4157,37	24045,17	24045,17	$4s\,(^4S)\,{}^3S_1 - 4p\,(^2D)\,{}^3P_2$
1	4152,60	24074,53	24074,53	$4s\,(^4S)\,{}^3S_1 - 4p\,(^2D)\,{}^3P_1$
0	4150,37	24087,47	24087,47	$4s\,(^4S)\,{}^3S_1 - 4p\,(^2D)\,{}^3P_0$

Ammoniak übersensibilisiert. Oberhalb 10635 wurde das Spektrum mit einem großen Hilger-Littrow-Apparat mit zwei Glasprismen bei einer Dispersion von ungefähr 75 Å/mm untersucht. Die bis 11472 extrapolierten Wellenlängen sind jedoch nicht sehr genau. Die Gitteraufnahmen wurden gegen Neonlinien I. und II. Ordnung gemessen. Dazu wurde das gleiche Entladungsrohr benutzt, durch das für diese Vergleichsaufnahmen durch Kohle in flüssiger Luft gereinigtes Neon zirkulierte.

Die Tabelle 2 gibt die Wellenlängen, Wellenzahlen und die Einordnung der gemessenen Linien. Die Intensitäten sind nur innerhalb enger Bereiche miteinander vergleichbar, da im Ultrarot die einzelnen Plattensorten untereinander sehr verschieden sind. Die Tabelle 3 enthält die den Elektronenkonfigurationen $3\,s^2\,3\,p^3 : 3\,p$ bis $8\,f$ zugeordneten neuen, sowie die bereits bekannten Terme, und zwar sind die neuen Terme an die bekannten angeschlossen. Ein Fehler in der Bestimmung der bekannten Terme geht darum als additive Konstante in die neuen Termwerte ein. Die Tabelle zeigt, daß zahlreiche der wichtigsten Kombinationen in das der Beobachtung unzugängliche ferne Ultrarot fallen. Von den zur Grenze ^4S gehenden Termfolgen sind: $ns\,^5S$, $n = 4$ bis 10, $np\,^5P$, $n = 4$, 5 und $nd\,^5D$, $n = 5$ bis 11 bereits durch die genannten Untersuchungen von Runge und Paschen, Meissner und Bungartz bekannt. Die Kombination $4\,p\,^5P - 5\,d\,^5D$ ist von Bungartz mit dem Fabry-Perot-Interferometer als einfaches Triplett bestimmt worden, obwohl diese Linien nach den vorliegenden Gitteraufnahmen eine Struktur von je drei Komponenten besitzen. Aus dieser Kombination wurde der fünffache $5\,d\,^5D$-Term mit den stark anomalen Intervallverhältnissen bestimmt. Ein Vergleich der geschätzten Intensitäten mit den aus den Intensitätsformeln zu erwartenden, die in Klammern beigefügt sind, zeigt, daß diese Komponenten trotz der unregelmäßigen Intervalle sich sehr gut in das theoretische Schema einordnen.

Es ist bereits von Bungartz darauf hingewiesen worden, daß eine Reihe von einfachen Linien eine wasserstoffähnliche Serie mit einem Grenzterm von der Größe 15681 bildet. Die genauere Untersuchung zeigt, daß es sich hier um die Kombinationen des Terms $4\,d\,^5D$ mit den Termen $nf\,^5F$ handelt. Diese Serie ist in der Tabelle 4 zusammengestellt. Der $4\,d\,^5D$-Term zeigt stark anomale Intervallverhältnisse, insbesondere ist der Term $^5D_4$ verkehrt gelagert, doch lassen die relativen Intensitäten der Komponenten dieser Serienglieder keinen Zweifel an der Richtigkeit dieser Deutung zu. Nach den Hopfieldschen Beobachtungen kombiniert der Grundterm $3\,p\,^3P$ mit einem von ihm als $3\,D$ bezeichneten Term von der Größe 15666.

Tabelle 3. Termtabelle des S I-*Spektrums.*

	$3p$	$^3P_2$: 83 554 $^3P_1$: 83 156 $^3P_0$: 82 982	$^1D_2$	$^1S_0$
		Grenze: $3s^2\,3p^3 : {}^4S = 0$	Grenze: $3s^2\,3p^3 : {}^2D = -15\,169$ $-15\,201$	Grenze: $3s^2\,3p^3 : {}^2P = -24\,890$ $-24\,841$
	$3d$	—	—	—
	$4s$	$^5S_2$: 30 936,90 $^3S_1$: 28 229,0	$^3D_1$: 15 743,28 $^3D_2$: 15 734,35 $^3D_3$: 15 716,69	—
	$4p$	$^5P_1$: 20 114,61 $^5P_2$: 20 103,35 $^5P_3$: 20 085,45 $^3P_2$: 18 670,93 $^3P_0$: 18 668,45 $^3P_1$: 18 667,24	$^3P_2$: 4183,83 $^3P_1$: 4154,47 $^3P_0$: 4141,53 $^3F_{4,3,2}$: 2563,72	—
$3s^2\,3p^3$	$4d$	$^5D_4$: 15 682,01 $^5D_0$: 15 675,49 $^5D_1$: 15 674,16 $^5D_2$: 15 671,90 $^5D_3$: 15 669,67 $^3D_{1,2,3}$: 13 389	—	—
	$4f$	$^5F_{5,4,3,2,1}$: 6951	—	—
	$5s$	$^5S_2$: 12 801,20 $^3S_1$: 12 207	—	—
	$5p$	$^5P_1$: 9649,5 $^5P_2$: 9645,9 $^5P_3$: 9639,9 $^3P_2$: 9290,95 $^3P_1$: 9289,87 $^3P_0$: 9287,83	—	—
	$5d$	$^5D_4$: 8587,36 $^5D_3$: 8586,40 $^5D_2$: 8585,40 $^5D_1$: 8584,53 $^5D_0$: 8584,07 $^3D_1$: 7608,00 $^3D_2$: 7607,48 $^3D_3$: 7603,33	—	—
	$5f$	$^5F_{5,4,3,2,1}$: 4416,87 $^3F_{4,3,2}$: 4415,60	—	—
	$6s$	$^5S_2$: 7096,53 $^3S_1$: 6839,31	—	—

	$6p$	—	—	—
	$6d$	$^5D_{4,3,2,1,0}$: 5290,2	—	—
	$6f$	$^5F_{5,4,3,2,1}$: 3065,36 $^3F_{4,3,2}$: 3064,41	—	—
	$7s$	$^5S_2$: 4502 $^3S_1$: 4374,41	—	—
$3s^2\,3p^3$	$7d$	$^5D_{4,3,2,1,0}$: 3568,3	—	—
	$7f$	$^5F_{5,4,3,2,1}$: 2250,88 $^3F_{4,3,2}$: 2250,01	—	—
	$8s$	$^5S_2$: 3111,6 $^3S_1$: 3038,86	—	—
	$8d$	$^5D_{4,3,2,1,0}$: 2565,7	—	—
	$8f$	$^5F_{5,4,3,2,1}$: 1722,18	—	—
$3s\,3p^4$	$3p$	—	$^3P_2$: 11533 $^3P_1$: 11175 $^3P_0$: 10982	—

Eigene Aufnahmen dieses Liniengebildes zeigen, daß die Komponenten in der zu erwartenden Weise verbreitert sind und daß diese Gruppe also als die Interkombination $3p\,^3P - 4d\,^5D$ zu deuten ist.

Von den Triplettermen, die an die Grenze ^4S des Ions anknüpfen, sind die Terme $4s\,^3S$, $5s\,^3S$ und $6s\,^3S$ bereits aus den ultravioletten Linien von Hopfield bekannt. Eine ursprünglich von Hopfield getroffene abweichende Zuordnung dieser Linien ist von Birge[1]) berichtigt worden. Birge hat ebenfalls darauf hingewiesen, daß das von Runge und Paschen beobachtete uneingeordnete Triplett bei 5279 Å als Kombination zwischen den heute als $4s\,^3S$ und $5p\,^3P$ zu deutenden Termen anzusehen ist. Dadurch ist der $5p\,^3P$-Term festgelegt. Der $4p\,^3P$-Term läßt sich aus einer Serie von Tripletts bestimmen, bei denen die schwächste Linie in der Mitte liegt. Diese Serie ist in der Tabelle 5 dargestellt. Der $4p\,^3P$-Term ist teilweise verkehrt. Es handelt sich hier um die gleiche Anomalie wie bei dem Term: $3p\,(^4S)\,^3P$ des O I-Spektrums, der in der Literatur als zweifach angegeben wird, während nach eigenen unveröffentlichten interferometrischen Beobachtungen die dritte schwächste Komponente in der Mitte zwischen den

[1]) R. T. Birge, Journ. Opt. Soc. Amer. **8**, 233, 1924.

Tabelle 4.

Serie: $4\,d\,(^4S)^5D - nf\,(^4S)\,^5F$.

		$4f$: 6951	$5f$: 4416,87	$6f$: 3065,36	$7f$: 2250,88	$8f$: 1722,18
$^5D_3$: 15 669,67	λ	11 472	8 884,23	7 931,63	7 450,18	7 167,76
	$\nu_{\text{beob.}}$	8 715	11 252,81	12 604,29	13 418,79	13 947,78
	$\nu_{\text{ber.}}$	8 717	11 252,80	12 604,31	13 418,79	13 947,49
$^5D_2$: 15 671,90	λ	—	8 882,47	7 930,23	7 448,95	7 166,64
	$\nu_{\text{beob.}}$	—	11 255,04	12 606,51	13 421,00	13 949,75
	$\nu_{\text{ber.}}$	—	11 255,03	12 606,54	13 421,02	13 949,72
$^5D_1$: 15 674,16	λ	—	8 880,70	7 928,80	7 447,68	7 165,53
	$\nu_{\text{beob.}}$	—	11 257,28	12 608,79	13 423,29	13 951,98
	$\nu_{\text{ber.}}$	—	11 257,29	12 608,80	13 423,28	13 951,98
$^5D_0$: 15 675,49	λ	11 464	8 879,62	7 927,98	7 446,97	7 165,12
	$\nu_{\text{beob.}}$	8 721	11 258,65	12 610,09	13 424,57	13 952,73
	$\nu_{\text{ber.}}$	8 723	11 258,62	12 610,13	13 424,61	13 953,31
$^5D_4$: 15 682,01	λ	11 453	8 874,53	7 923,85	7 443,31	7 161,43
	$\nu_{\text{beob.}}$	8 730	11 265,11	12 616,66	13 431,19	13,959,84
	$\nu_{\text{ber.}}$	8 730	11 265,14	12 616,65	13 431,11	13 959,83

Tabelle 5.

Serie $4\,p\,(^4S)\,^3P - ns\,(^4S)\,^3S$.

		$4s\,^3S$: 28 229	$5s\,^3S$: 12 207	$6s\,^3S$: 6839,31	$7s\,^3S$: 4374,41	$8s\,^3S$: 3038,86
$^3P_1$: 18 667,24	λ	10 459,46	—	8 449,57	6 992,78	6 395,07
	$\nu_{\text{beob.}}$	9 558,07	—	11 831,65	14 296,51	15 632,73
	$\nu_{\text{ber.}}$	9 558,07	—	11 831,62	14 296,52	15 632,77
$^3P_0$: 18 668,45	λ	10 456,79	—	8 451,34	6 993,99	6 396.08
	$\nu_{\text{beob.}}$	9 560,55	—	11 829,19	14 294,00	15 630,26
	$\nu_{\text{ber.}}$	9 560,55	—	11 829,14	14 293,96	15 630,29
$^3P_2$: 18 670,93	λ	10 455,47	—	8 452,18	6 994,57	6 396,54
	$\nu_{\text{beob.}}$	9 561,76	—	11 828,02	14 292,87	15 629,14
	$\nu_{\text{ber.}}$	9 561,76	—	11 827,93	14 292,83	15 629,08

beiden stärkeren liegt. Weitere Terme der ^3P-Folge sind nicht gefunden worden.

Von den $(^4S)\,^3D$-Termen konnte die Struktur des Terms $5\,d\,(^4S)\,^3D$ aus der Kombination $4\,p\,(^4S)\,^3P - 5\,d\,(^4S)\,^3D$ bestimmt werden. Der Term $4\,d\,(^4S)\,^3D$ ist lediglich aus den ultravioletten Messungen von Hopfield bekannt. Die Schärfe der entsprechenden Linien zeigt, daß seine Aufspaltung sicherlich sehr klein ist. Es gelang nicht, Kombinationen

dieses Terms mit höheren ^3F-Termen aufzufinden. Ebenfalls sind weitere ^3D-Terme im Gegensatz zur ^5D-Reihe nicht bekannt.

Von den zahlreichen Termen, die zur Grenze ^2D des Ions gehören, gelang es nur drei aufzufinden. Der Term $4\,s\,^3D$ kombiniert mit dem Grundterm in einem schon von Hopfield und Dieke[1]) beobachteten vollständigen Triplett bei 1481 Å. Die Intervalle des wenig aufgespaltenen $4\,s\,(^2D)\,^3D$-Terms lassen sich aus dieser Kombination natürlich nur sehr ungenau bestimmen. Die genauen Intervalle ergeben sich aus der Kombination $4\,s\,(^2D)\,^3D - 4\,p\,(^2D)\,^3P$. Der $4\,p\,(^2D)\,^3P$-Term ist wiederum durch die Kombination $4\,s\,(^4S)\,^3S - 4\,p\,(^2D)\,^3P$ an den $4\,s\,(^4S)\,^3S$-Term angeschlossen. Auf diese Weise ist der Term $4\,s\,(^2D)\,^3D$ genau festgelegt. Er kombiniert nun ferner in einem Triplett mit einem unaufgelösten Term von der Größe 2563,72. Da die Linien dieser Kombination etwas verbreitert sind und außerdem auch nicht streng die richtigen Intervalle zeigen, handelt es sich hier um einen engen, vielfachen Term, der nach seiner Größe die Deutung $4\,p\,(^2D)\,^3F$ ermöglicht.

Der Term $4\,s\,(^2D)\,^3D$ kombiniert nun in einer Reihe von Tripletts, bei denen jede Komponente in zwei weitere aufgespalten ist. Diese Triplettserie läuft in dem Abstand $4\,s\,(^2D)\,^3D - 4\,d\,(^4S)\,^5D$ parallel zu der Serie $4\,d\,(^4S)\,^5D - n\,f\,(^4S)\,^5F$, ist also ebenfalls als Kombination mit diesen ^5F-Termen zu deuten. Die genauere Analyse zeigt, daß die langwelligen Teilkomponenten der Tripletts konstanten Abstand gegenüber der Quintettkombination $4\,d\,(^4S)\,^5D - n\,f\,(^4D)\,^5F$ behalten, also als Interkombinationen $4\,s\,(^2D)\,^3D - n\,f\,(^4S)\,^5F$ zu deuten sind. Die kurzwelligen Teilkomponenten dieser Tripletts sind Kombinationen mit einer abweichenden Termfolge, die sich allmählich der ^5F-Termfolge annähert und als $n\,f\,(^4S)\,^3F$-Folge gedeutet wird.

Außer den auf diese Weise eingeordneten Linien bleiben noch zahlreiche starke Liniengruppen übrig, die dem S I-Spektrum zuzuordnen sind. Es gelang nicht, diese Linien mit den eingeordneten Linien in Zusammenhang zu bringen oder sie auch nur als Kombinationen zwischen neuen Termen zu deuten. Unter diesen Liniengruppen treten besonders drei Gruppen bei 6175, 6536 und 7342 Å hervor, die verhältnismäßig wenig aufgespalten sind. Diese Gruppen sind ebenfalls schon von Bungartz beobachtet worden.

Während das zur Grenze ^4S gehörige Termsystem jetzt ziemlich ausführlich bekannt ist, fehlen in den beiden anderen Systemen zahlreiche

---

[1]) J. J. Hopfield u. G. Dieke, Phys. Rev. **27**, 638, 1926.

wichtige Terme. Von den Grundtermen ist bisher lediglich der ^3P-Term bekannt. Eine Linie $^1D_2 - {}^1S_0$ analog zur grünen Nordlichtlinie des O I-Spektrums ist bisher noch nicht beobachtet worden. Nach Naudé und Christy liegt die Anregung des $^1D_2$-Terms etwa 1,6 Volt oberhalb des Grundterms. Das würde einem Wert $^1D_2$ von etwa 70500 entsprechen. In dem ganzen hier untersuchten Spektralbereich wurden keine Linien gefunden, die als Kombinationen des Terms $3p\,^3P$ mit dem Term $^1D_2$ zu deuten sind.

Ein Punkt, der bei der Einordnung der Linien des S I-Spektrums noch ungeklärt ist, ist die Zuordnung der d-Elektronen zu den $nd\,(^4S)\,^5D$, ^3D-Termen. In der Tabelle sind die tiefsten beobachteten D-Terme: $^5D = 15682{,}01$ bis $15669{,}67$ bzw. $^3D = 13389$ dem 4 d-Elektron zugeordnet. In dem Cl II-Spektrum, das die gleiche Elektronenanordnung besitzt, wurde von Murakawa[1]) ein fünffacher, tiefer ^5D-Term beobachtet, dessen Wert 81740,60 bis 81732,73 zwischen dem tiefsten $4s\,(^4S)\,^5S$-Term: 84157,82 und dem tiefsten $4s\,(^4S)\,^3S$-Term: 79364,00 liegt. Dementsprechend würde man die 3 d-Terme des S I-Spektrums bei etwa 29000 erwarten. Es wurden jedoch keinerlei Kombinationen eines derartigen Terms beobachtet, insbesondere ergaben Aufnahmen des Schumanngebietes, daß ein Term von dieser Größe nicht mit dem Grundterm ^3P kombiniert.

Charlottenburg, den 6. Dezember 1932.

[1]) K. Murakawa, ZS. f. Phys. **69**, 507, 1931.

Die optischen Konstanten durchsichtigen Silbers.

Von **Hans Murmann** in Breslau.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1932.)

Es wird eine Methode beschrieben, die es gestattet, die optischen Parameter dünner absorbierender Schichten bekannter Dicke, die auf einer durchsichtigen Trägerplatte aufgebracht sind, aus der Intensität des reflektierten und durchgelassenen Lichtes zu bestimmen. Die Methode wird auf Silberschichten angewandt, die durch Sublimation im Hochvakuum hergestellt sind. Es ergeben sich ähnliche Anomalien, wie sie an kathodisch und chemisch erzeugten Schichten bekannt sind. Die Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Dicke wird diskutiert. Ein Vergleich des Ergebnisses mit dem von Pogány nach anderer Methode gewonnenen gleichen Ergebnis läßt darauf schließen, daß die Dichte des Silbers in einer Dicke von 15 mμ nicht von der des massiven Silbers abweicht.

Fragestellung. In dünnen Schichten besitzen die Metalle bekanntlich optische Eigenschaften, die wesentlich verschieden sind von denen des massiven Materials. Diese Erscheinung ist schon häufig [21[1]), 25, 29, 30, 31, 35] untersucht worden und die Resultate der verschiedenen Forscher stimmen qualitativ darin überein, daß mit abnehmender Dicke der Brechungsindex steigt und der Absorptionskoeffizient[2]) fällt[3]).

Die bisher untersuchten Schichten sind teils durch chemischen Niederschlag, teils durch Kathodenzerstäubung erzeugt worden. Da bei beiden Methoden die Metalle während der Entstehung der Schichten mit Fremdstoffen in Berührung geraten, können sie Verbindungen eingehen, oder es können andersartige Partikel gleichzeitig mit dem Metall niedergeschlagen werden. Diese Einflüsse hat Lauch an dickeren Schichten im einzelnen geprüft [33]. Um die fraglichen Anomalien mit Sicherheit dem Metall selbst zuordnen zu können, müssen im Hochvakuum hergestellte Folien untersucht werden. Eigentlich müßten auch die Messungen im Vakuum vorgenommen werden. Die Gefahr der Verunreinigung während der Entstehung der Schichten ist jedoch so vielfach größer als die des fertigen Präparates, daß auch einer Untersuchung in Luft genügend Beweiskraft innewohnen dürfte.

---

[1]) Die Ziffern in eckigen Klammern beziehen sich auf das Verzeichnis metalloptischer Untersuchungen auf S. 176.

[2]) Terminologie und Bezeichnungsweise schließen sich an die von Jaffé im Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 19, verwandte an.

[3]) Eine Ausnahme bilden die Ergebnisse von Goldschmidt und Dember [35] an Platin.

Quantitativ ist die Übereinstimmung der bisherigen Messungen nur mangelhaft. Die Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen der einzelnen Beobachter können durch verschiedene Annahmen erklärt werden. Unabhängig von etwaigen Verunreinigungen kann man die Abweichung der optischen Konstanten dünner Metallschichten voneinander auf die Verschiedenheit der angewandten Herstellungsmethoden zurückführen. Das würde heißen: es mögen zwar nach allen Methoden reine Metalle entstehen, aber es kommen einem Metall bei gleicher Dicke nicht immer die gleichen Eigenschaften zu; die optischen Parameter hängen zwar von der Dicke ab, aber außerdem auch von den Herstellungsbedingungen.

Betrachtet man nicht nur die Resultate verschiedener Forscher, sondern vergleicht die von einem Autor für verschiedene Dicken gefundenen Konstanten, also von Schichten, die nach dem gleichen Verfahren hergestellt worden sind, so findet man Werte, die eine sehr unregelmäßige Abhängigkeit von der Dicke aufweisen. Da jede der verschieden dicken Folien gesondert erzeugt wurde, können sich die unkontrollierbaren individuellen Bedingungen, denen jeder einzelne Entstehungsvorgang unterliegt, hierin äußern. Man kann aber auch die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß das Metall auch in gleicher Dicke und bei gleicher Herstellung nicht notwendig dieselben Eigenschaften besitzen muß. Diese Vermutung wird durch die häufig festgestellten Alterungserscheinungen an dünnen Metallen (die sich vorwiegend als Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bemerkbar machen) nahegelegt[1]). (Auch ohne Kenntnis der Werte der optischen Konstanten ist leicht mit dem bloßen Auge festzustellen, daß sie nicht allein von der Dicke abhängen. Denn man kann des öfteren beobachten, daß von zwei nach gleichen Methoden hergestellten Silberschichten etwas verschiedener Dicke das durchsichtigere Exemplar stärker reflektiert. Dieser Effekt ist schon W. Wien [9] aufgefallen und veranlaßte ihn zu der Bemerkung, das Reflexionsvermögen scheine von der Molekularbeschaffenheit abzuhängen.)

Die vorliegende Untersuchung versucht, eine Klärung der angedeuteten Fragen herbeizuführen. Sie wurde an Silber vorgenommen, weil bei diesem Metall die Diskrepanzen verschiedener Beobachtungen am größten sind.

Herstellung und Dickenbestimmung. Um jede Möglichkeit einer Verunreinigung während der Entstehung der Schichten auszuschließen, wurden sie

---

[1]) Zuerst beobachtet von A. Oberbeck, Wied. Ann. **46**, 265, 1892; H. Lüdtke, ebenda **50**, 678, 1893; Curt Grimm, Ann. d. Phys. **5**, 448, 1901; J. Patterson, Phil. Mag. **4**, 652, 1902; neuere Beobachtungen und Literatur siehe bei G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. **9**, 385, 1931.

durch Verdampfung flüssigen Silbers im Hochvakuum und Kondensation des Dampfes auf einer geeigneten Trägerplatte erzeugt. Es spricht noch ein weiterer Grund für die Bevorzugung dieser Methode: sie bietet keine Voraussetzungen für die Entstehung einer Anisotropie, die meist bei kathodisch hergestellten Schichten auftritt [4, 20, 33]. Die hier untersuchten Schichten wurden keilförmig in einem Arbeitsgang hergestellt. Dann besteht die Sicherheit, daß sämtliche Dicken unabhängig von den unkontrollierbar kleinen Schwankungen der Herstellungsbedingungen unter völlig gleichen Verhältnissen entstehen.

Zur Erzeugung des Vakuums dienten eine rotierende dreistufige Ölpumpe von Pfeiffer und eine dreistufige Diffusionspumpe aus Stahl von Leybold, die hintereinander geschaltet waren.

Bei der Verdampfung befand sich das Silber als beinah kugelförmiger Tropfen von etwa 2 mm Durchmesser auf einem elektrisch geglühten Tantalstreifen von 4 mal 15 mm². Das Silber war vorher aus Feinsilberdraht [1]) im Vakuum geschmolzen worden. Der Herstellung der Schicht gingen einige Blindverdampfungen voraus. Vor der Verdampfung betrug der Luftdruck im Rezipienten 10^{-5} mm. Eine Steigerung während der Verdampfung konnte mit dem Mc Leod nicht nachgewiesen werden. Die bei der Erhitzung etwa noch frei werdenden Gase dürften auch in unmittelbarer Nähe keine bedeutende Druckerhöhung zur Folge gehabt haben, da die Rezipientenglocke ein Volumen von 5 Liter besaß. Die Glocke war auf einer gläsernen Grundplatte, deren Durchführungen mit Picein gedichtet waren, ebenfalls mit Picein aufgekittet. Im Rezipienten konnten weder Fett- noch Hg-Dämpfe auftreten.

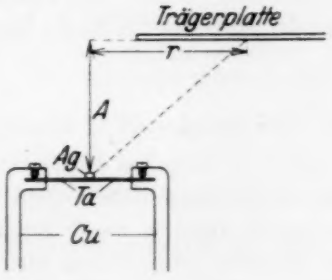


Fig. 1.

Wenn der Druck im Rezipienten so niedrig ist, daß die emittierten Partikel auf der Strecke bis zur Kondensation keine Zusammenstöße mit Gasresten erleiden, läßt sich die Dickenverteilung der Metallschicht leicht berechnen. Vorausgesetzt ist eine punktförmige Strahlungsquelle, die in gleiche räumliche Winkel gleiche Materiemengen emittiert. Die Partikel kondensieren sich auf der Auffangfläche, ohne reflektiert zu werden. [Diese Voraussetzung trifft nach Knudsen [2]) für die Kondensation des Silbers auf einer Platte von Zimmertemperatur zu.] Aus einer einfachen geometrischen Betrachtung ergibt sich die Dicke d der kondensierten Metallschicht im

[1]) Bezogen von W. C. Heraeus in Hanau.
[2]) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **50**, 472, 1916.

Abstand r vom Fußpunkt des Lotes, das von der Strahlungsquelle auf die Kondensationsebene gefällt wird, zu (s. Fig. 1)

$$d = \frac{d_0}{1 + \frac{r^2}{A^2}}, \tag{1}$$

wo d_0 die Dicke im Fußpunkt des Lotes bedeutet. Nach dieser Formel kann die Dickenverteilung auf der ganzen Fläche berechnet werden, wenn der Abstand der Ebene von der Strahlungsquelle und die Dicke an einer beliebigen Stelle bekannt sind.

Dieses Verfahren der Dickenbestimmung setzt wie die meisten anderen — alle mit Jodsilber[1]), mit Wägung [17, 31], mit Extrapolation aus der Bestäubungszeit[2]) und mit Berechnung aus dem elektrischen Widerstand[3]) arbeitenden — in der dünnen Schicht die Dichte des massiven Materials voraus. Eine Ausnahme bilden die direkten Methoden[4]) und diejenigen, die die Dicke aus den optischen Konstanten berechnen [21, 25, 35]. Die ersten sind wegen der Kleinheit der zu messenden Größen ungenau, die zweiten wegen der Verwendung von Näherungsformeln nur beschränkt anwendbar. Hagen und Rubens [17] glaubten nachgewiesen zu haben, daß das spezifische Gewicht des Silbers bis herab zu einer Dicke von 60 mμ unverändert ist. Sie zogen diesen Schluß aus der Gleichheit der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werte für die Dicke ihrer Silberschichten, von denen die eine Methode unveränderte Dichte voraussetzt (Wägung), während die andere (Jodsilber) diese Voraussetzung nicht enthalte. Diese letzte Annahme ist irrig. Wird die dünne Silberschicht Joddämpfen ausgesetzt, so verwandelt sie sich in durchsichtiges Jodsilber, dessen Dicke d_2 nach verschiedenen Interferenzmethoden leicht zu bestimmen ist. Hieraus wird die Dicke der ursprünglichen Silberschicht d_1 berechnet nach

$$d_1/d_2 = s_2/s_1 \cdot a_1/a_2$$

(s. Wernicke [3]), worin s die Dichten, a die Molekulargewichte des Silbers (Index 1) und des Jodsilbers (Index 2) bedeuten. Hagen und Rubens schreiben: Es wird „nur das Verhältnis der spezifischen Gewichte von Ag und AgJ gebraucht, und es liegt kein Grund vor, etwa anzunehmen, daß dieses Verhältnis in dünnen Schichten ein anderes sein sollte wie bei größeren Schichtdicken". Wenn dieses Verhältnis unverändert sein soll, hätte eine etwaige anomale Dichte des Ag eine anomale Dichte des AgJ zur Folge. Das ist aber keineswegs einzusehen. Hagen und Rubens nehmen es selbst nicht an, denn sie bestimmen außerdem die Dicke des AgJ durch Wägung unter Annahme eines unveränderten spezifischen Gewichtes. (Da sie hierbei dieselben Werte erhalten wie aus der optischen Dickenmessung, ist übrigens ein normales spezifisches Gewicht des AgJ von ihnen selbst nachgewiesen.) Es wäre durchaus denkbar, daß in dünnen Schichten sich die Silberpartikel sehr locker, d. h. mit geringer Dichte ablagern.

---

[1]) W. Fizeau, C. R. **52** 1, 274, 1861, ferner [3, 7, 16].
[2]) A. Riede, ZS. f. Phys. **28**, 177, 1924.
[3]) G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. **9**, 385, 1931.
[4]) [1] und C. H. Sharp, Ann. d. Phys. **3**, 210, 1900.

Die Dicke einer Jodsilberschicht dürfte aber dieselbe sein, gleichviel, ob sie aus dicht oder aus locker gepackten Silberpartikeln entsteht, wenn nur die Zahl der Silberatome in beiden Fällen dieselbe ist. Die Frage ob 60 mμ dickes Silber die normale Dichte besitzt, ist demnach experimentell noch nicht entschieden. Es ist allerdings kaum anzunehmen, daß in dieser Dicke das spezifische Gewicht vom normalen abweicht. Für sehr dünne Schichten ist jedoch mit einer Anomalie zu rechnen.

Im dickeren Teil der Folien (über 15 mμ) wurde die Dicke aus der Beobachtung der Jodsilberfarben festgestellt[1]). Unterhalb der Silberdicke von etwa 15 mμ ändern sich die Jodsilberfarben nur wenig mit der Dicke, daher wird deren Bestimmung ungenau. Im dünnen Teil der Folie wurde deswegen die Dicke mit Hilfe der Formel (1) berechnet, nachdem die Konstanten d_0 und A^2 aus zwei Werten für die Dicke im dickeren Teil der Schicht bestimmt worden waren.

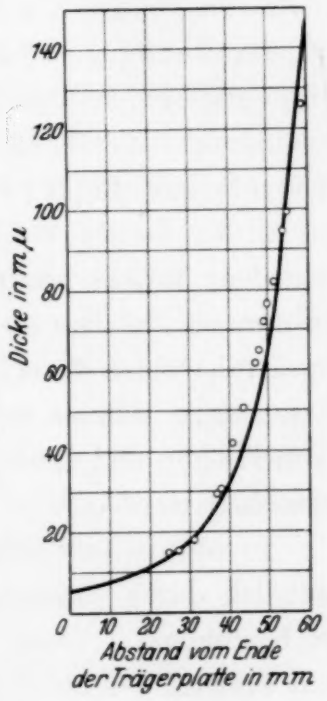


Fig. 2.

Der Metalldampf wurde auf einem Glasstreifen oder einer Celluloidmembran kondensiert. Diese Flächen waren horizontal in 2 bis 3 cm Abstand über der Strahlungsquelle angeordnet. In der Fig. 2 zeigt die durchgezogene Kurve an einem Exemplar die berechnete Dickenverteilung, die Hohlkreise stellen die aus den Jodsilberfarben ermittelte Dicke dar. Infolge der Kreissymmetrie des Verdampfungsvorganges liegen die Stellen gleicher Dicke auf konzentrischen Kreisbögen. Ihr Krümmungsradius beträgt am dünnen Ende der Schicht etwa 7 cm, am dicken etwa 2 cm.

Die Glasplatte wurde vor der Versilberung mit Salpetersäure und Alkohol sorgfältig gereinigt. Die Celluloidmembran wurde so dick gewählt, daß sie im weißen Licht keine Farben dünner Blättchen zeigte. Bei monochromatischer Beleuchtung traten zwar deutliche Interferenzen auf, doch lagen helle und dunkle Stellen in so geringen Abständen ungeordnet nebeneinander, daß die Durchlässigkeits- und Reflexionsmessungen im sichtbaren Spektrum nicht dadurch gefälscht werden konnten.

Methode der Bestimmung der optischen Parameter. In älteren Arbeiten hat man versucht, an dünnen Metallschichten den Brechungsindex nach der

[1]) Siehe Tabelle S. 186 in Landolt-Börnstein, Physik.-Chem. Tabellen, 3. Aufl. Die im Na-Licht beobachteten Interferenzstreifen des AgJ ergaben Werte für die Dicke der Silberschicht, die mit den aus der Tabelle entnommenen übereinstimmen.

Prismenmethode [8, 13, 14, 15] und eine der Absorptionskonstanten durch Messung der Durchlässigkeit [3, 9, 17] zu bestimmen. Späterhin wurden beide Parameter nach polarimetrischen Methoden [6, 12, 26] gewonnen. Diese Methoden sind auf dünne Schichten im sichtbaren Spektrum von Betz [21], Galli und Försterling [25], Planck [29], Fritze [30], Pogány [31] angewandt worden. Da sie als zunächst visuelle Methoden in unsichtbaren Spektralgebieten versagen, wurden verschiedene Modifikationen vorgenommen. Im ultravioletten Spektrum sind die optischen Konstanten massiver Metalle von Minor [19] und von Meier [22] nach einer sinnreichen von Voigt angegebenen photographischen Methode gemessen worden. Pfestorf [34] und Malsch [41] entwickelten weitere photographische Verfahren für dieses Spektralgebiet. Im ultraroten Spektrum haben Ingersoll [23] mit Nicolschen Prismen bis 2,25 μ, Försterling und Fréederickzs [27] mit Selenspiegeln als Polarisatoren bis zu 5 μ langen Wellen Haupteinfallswinkel und Hauptazimut für verschiedene Metalle bestimmt. Über neuere Beobachtungen und Messungen an dünnen Metallen im sichtbaren Spektrum und teilweise in unsichtbaren Spektralgebieten siehe [36, 40, 42, 43, 44, 46, 47, 48]. Von den optischen Parametern dünner Schichten ist jedoch nur der Absorptionskoeffizient (von Hagen und Rubens [17]) auch außerhalb des sichtbaren Spektrums gemessen worden.

In vorliegender Arbeit sollte versucht werden, die optischen Parameter lediglich durch Messung der reflektierten und durchgelassenen Intensität zu bestimmen. Diese Methode hat vor den erwähnten polarimetrischen den Vorzug, wesentlich leichter mit Meßinstrumenten (Thermosäule, Photozelle) ausgeführt werden zu können und ist deswegen ohne weiteres auf unsichtbare Spektralgebiete übertragbar. Weiterhin machen sich Oberflächenschichten, die die Bestimmung der optischen Konstanten aus den Hauptwinkeln wesentlich fälschen [12, 32, 45], in der reflektierten und durchgelassenen Intensität kaum bemerkbar.

Um zunächst den theoretischen Zusammenhang zwischen den gesuchten und den zu messenden Größen zu finden, müssen die Reflexion und die Durchlässigkeit einer absorbierenden Platte in Abhängigkeit von ihrer Dicke berechnet werden. Ausdrücke für die Amplituden des durchgelassenen bzw. reflektierten Lichtes sind bereits von Jochmann [2], Voigt [6], Walker [18] angegeben worden. Die Intensitäten wurden näherungsweise von Walker, Drude [11], Betz [21], exakt von Kaempf [20], Partzsch und Hallwachs [28], Barnes und Czerny [47], Spezialfälle von Hlučka [37] und Akulov [38] berechnet. Das Problem einer absorbieren-

den Platte auf einer durchsichtigen Unterlage hat Goldschmidt [39] behandelt. Da dieser Fall jedoch von keinem der genannten Autoren bis zu reellen Endausdrücken durchgerechnet worden ist, sei das Ergebnis der in vorliegender Arbeit ausgeführten Rechnung mitgeteilt und zum besseren Verständnis der Gang der Rechnung angedeutet[1]).

Gegeben sind drei Medien 1, 2, 3, die durch zwei parallele Ebenen $z = a$ und $z = b$ voneinander getrennt sind. Ihre (im allgemeinen komplexen) Brechungsindizes sind $\mathfrak{n}_1, \mathfrak{n}_2, \mathfrak{n}_3$. Aus dem Medium 1 falle in der positiven z-Richtung fortschreitend eine ebene Welle senkrecht auf die Ebene a auf. Infolge der Reflexion an den Grenzen a und b treten dann in den Medien 1 und 2 je zwei Wellen, eine positiv und eine negativ gerichtete auf. Im Medium 3 gibt es nur eine in positiver Richtung fortschreitende Welle. Die Amplituden seien bezeichnet mit $\mathfrak{A}^+, \mathfrak{A}^-, \mathfrak{B}^+, \mathfrak{B}^-, \mathfrak{C}^+$. Innerhalb des Mediums 2 sind die Amplituden der positiv gerichteten Welle an den beiden Grenzen a und b verknüpft durch

$$\mathfrak{B}_b^+ = \mathfrak{B}_a^+ e^{-2\pi i \frac{\mathfrak{n}_2}{\lambda}(b-a)}, \tag{2a}$$

der negativ gerichteten durch

$$\mathfrak{B}_b^- = \mathfrak{B}_a^- e^{2\pi i \frac{\mathfrak{n}_2}{\lambda}(b-a)}, \tag{2b}$$

λ bedeutet die Wellenlänge im Vakuum, $b - a = d$ ist die Dicke der Platte. Die allgemeinen Grenzbedingungen lauten für die Komponenten:

an der Grenze a

senkrecht	parallel zur Einfallsebene
$\mathfrak{A}_a^+ + \mathfrak{A}_a^- = \mathfrak{B}_a^+ + \mathfrak{B}_a^-$,	$\mathfrak{A}_a^+ + \mathfrak{A}_a^- = \frac{\mathfrak{n}_2}{\mathfrak{n}_1}(\mathfrak{B}_a^+ + \mathfrak{B}_a^-)$,
$\mathfrak{A}_a^+ - \mathfrak{A}_a^- = \frac{\mathfrak{n}_2}{\mathfrak{n}_1}(\mathfrak{B}_a^+ - \mathfrak{B}_a^-)$,	$\mathfrak{A}_a^+ - \mathfrak{A}_a^- = \mathfrak{B}_a^+ - \mathfrak{B}_a^-$,

(3a)

an der Grenze b

senkrecht	parallel zur Einfallsebene
$\mathfrak{B}_b^+ + \mathfrak{B}_b^- = \mathfrak{C}_b^+$,	$\mathfrak{B}_b^+ + \mathfrak{B}_b^- = \frac{\mathfrak{n}_3}{\mathfrak{n}_2}\mathfrak{C}_b^+$,
$\mathfrak{B}_b^+ - \mathfrak{B}_b^- = \frac{\mathfrak{n}_3}{\mathfrak{n}_2}\mathfrak{C}_b^+$,	$\mathfrak{B}_b^+ - \mathfrak{B}_b^- = \mathfrak{C}_b^+$.

(3b)

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen habe ich bemerkt, daß schon Drude, Wied. Ann. **51**, 77, 1894 das Problem vollständig behandelt hat. Da er jedoch mit einer planparallel angenommenen Unterlage für die Metallschicht rechnet, sind seine Formeln wegen der in der Unterlage auftretenden Interferenzen ziemlich umständlich und die Mitteilung der unten angegebenen Formeln dürfte nicht überflüssig sein.

Aus diesen Grenzbedingungen berechnen sich die Amplituden der an der Platte reflektierten und der durch die Platte hindurchtretenden Welle. Kürzt man ab

$$2\pi i \mathfrak{n}_2 \frac{d}{\lambda} = i p,$$

so resultiert für die parallel der Einfallsebene schwingenden Vektoren das Verhältnis der reflektierten bzw. durchgelassenen Amplituden $\mathfrak{A}_a^-$ bzw. $\mathfrak{C}_b^+$ zur einfallenden $\mathfrak{A}_a^+$ in der Form

$$\frac{\mathfrak{A}_a^-}{\mathfrak{A}_a^+} = \frac{(\mathfrak{n}_2 - \mathfrak{n}_1)(\mathfrak{n}_3 + \mathfrak{n}_2) e^{ip} + (\mathfrak{n}_2 + \mathfrak{n}_1)(\mathfrak{n}_3 - \mathfrak{n}_2) e^{-ip}}{(\mathfrak{n}_2 + \mathfrak{n}_1)(\mathfrak{n}_3 + \mathfrak{n}_2) e^{ip} + (\mathfrak{n}_2 - \mathfrak{n}_1)(\mathfrak{n}_3 - \mathfrak{n}_2) e^{-ip}}, \tag{4a}$$

$$\frac{\mathfrak{C}_b^+}{\mathfrak{A}_a^+} = \frac{4\mathfrak{n}_1 \mathfrak{n}_2}{(\mathfrak{n}_2 + \mathfrak{n}_1)(\mathfrak{n}_3 + \mathfrak{n}_2) e^{ip} + (\mathfrak{n}_2 - \mathfrak{n}_1)(\mathfrak{n}_3 - \mathfrak{n}_2) e^{-ip}}. \tag{4b}$$

Für die senkrecht zur Einfallsebene schwingende Komponente ergeben sich dieselben Ausdrücke mit dem Unterschied, daß die reflektierte Amplitude negativ wird. Physikalisch bedeuten beide Formeln dasselbe. Das verschiedene Vorzeichen erklärt sich aus der Wahl desselben Koordinatensystems für beide Komponenten. Man braucht demnach in der weiteren Rechnung auf die Polarisationsrichtung keine Rücksicht zu nehmen.

Medium 2 sei metallisch und zwischen zwei durchsichtigen Medien eingebettet:

$$\mathfrak{n}_1 = n_1, \quad \mathfrak{n}_2 = n_2 - i k, \quad \mathfrak{n}_3 = n_3.$$

Die Intensität I einer elektromagnetischen Welle ist allgemein dem Quadrat der Amplitude $\mathfrak{E}$ proportional, und zwar ist

$$I = \frac{v}{8\pi} \mathfrak{E}^2, \quad v = \frac{c}{n}, \tag{5}$$

worin c die Geschwindigkeit des Lichtes in Luft, v die Geschwindigkeit in dem Medium mit dem Brechungsindex n bedeutet. Zur Berechnung der reflektierten bzw. durchgelassenen Intensität sind die Ausdrücke (4) mit ihren konjugiert komplexen zu multiplizieren. Unter Berücksichtigung von (5) ergeben sich dann folgende Formeln für den ins Medium 1 reflektierten (I_r) und den ins Medium 3 durchgelassenen Intensitätsanteil (I_d) einer ebenen Welle von der Länge λ (in Luft), die normal aus dem Medium 1 auf eine absorbierende planparallele Platte der Dicke d einfällt, deren

optische Eigenschaften durch den Brechungsindex n_2 und den Absorptionskoeffizienten k gekennzeichnet sind.

$$I_r = \frac{\varkappa\tau e^{2\beta} + \varrho\sigma e^{-2\beta} + 2q\cos 2\alpha + 2r\sin 2\alpha}{\varrho\tau e^{2\beta} + \varkappa\sigma e^{-2\beta} + 2s\cos 2\alpha + 2t\sin 2\alpha}, \tag{6a}$$

$$I_d = \frac{16\, n_1 n_3 (n_2^2 + k^2)}{\varrho\tau e^{2\beta} + \varkappa\sigma e^{-2\beta} + 2s\cos 2\alpha + 2t\sin 2\alpha}. \tag{6b}$$

Hierin bedeuten

$$\left.\begin{aligned}
&\varkappa = (n_2 - n_1)^2 + k^2,\ q = (n_3^2 + n_1^2)(n_2^2 + k^2) - (n_2^2 + k^2)^2 - n_1^2 n_3^2 - 4 n_1 n_3 k^2,\\
&\varrho = (n_2 + n_1)^2 + k^2,\ s = (n_3^2 + n_1^2)(n_2^2 + k^2) - (n_2^2 + k^2)^2 - n_1^2 n_3^2 + 4 n_1 n_3 k^2,\\
&\sigma = (n_2 - n_3)^2 + k^2,\ r = 2k(n_3 - n_1)(k^2 + n_2^2 + n_1 n_3),\\
&\tau = (n_2 + n_3)^2 + k^2,\ t = 2k(n_3 + n_1)(k^2 + n_2^2 - n_1 n_3),\\
&\qquad \alpha = 2\pi n_2 \frac{d}{\lambda}, \quad \beta = 2\pi k \frac{d}{\lambda}.
\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Fällt das Licht nicht aus dem Medium 1 auf die Metallschicht, sondern aus dem Medium 3, so vertauschen sich in den Koeffizienten (7) die Brechungsindizes n_1 und n_3, infolgedessen vertauschen sich $\varkappa$ und σ, ϱ und τ, r wird negativ, q, s, t bleiben ungeändert. Dann resultiert für die reflektierte Intensität

$$I_r' = \frac{\varrho\sigma e^{2\beta} + \varkappa\tau e^{-2\beta} + 2q\cos 2\alpha - 2r\sin 2\alpha}{\varrho\tau e^{2\beta} + \varkappa\sigma e^{-2\beta} + 2s\cos 2\alpha + 2t\sin 2\alpha}. \tag{6c}$$

An der durchgelassenen Intensität ändert sich nichts.

Mit zunehmender Dicke durchläuft I_r' — ausgehend vom Reflexionsvermögen des Mediums 1 gegen 3 — ein Minimum, während I_r monoton steigt. Dieser Effekt kommt rechnerisch zuerst bei Kaempf [20] zum Ausdruck. Experimentell wurde er gefunden von Partzsch und Hallwachs [28], Goldschmidt und Dember [35], E. Schuch [48]. Dieses Minimum ist nicht zu verwechseln mit den an durchsichtigen Körpern bekannten Farben dünner Blättchen. Zufällig tritt ein Interferenzeffekt im Sinne dünner Blättchen ebenfalls in der Arbeit von Partzsch und Hallwachs auf; sie berechnen die Reflexion des Platins in Abhängigkeit von der Dicke und finden ein schwaches Maximum bei $d = 50\,\mathrm{m}\mu$. Sie weisen darauf hin, doch scheint ihnen entgangen zu sein, daß an dieser Stelle (für die von ihnen benutzten Zahlenwerte) die Dicke der Schicht etwa gleich dem vierten Teil der Wellenlänge im Metall ist. (An durchsichtigen Platten tritt für das Verhältnis $n\frac{d}{\lambda} = \frac{1}{4}$ maximale Reflexion ein, da der an der Vorder- und Rückwand reflektierte Strahl sich in gleicher Phase überlagern.) Experimentell wurde ein solches Reflexionsmaximum weder an Platin noch an anderen Metallen bestätigt; denn die Reflexion ist nur an Gold [17] in Abhängigkeit von der Schichtdicke bis zu größeren Dicken gemessen worden. Sie stieg monoton bis zum Wert des Reflexionsvermögens

für das massive Material. An Gold wie an den meisten anderen Metallen kann kein derartiges Reflexionsmaximum auftreten, weil der Brechungsindex zu klein ist. Vielleicht ist Platin das einzige Metall, an dem ein „Newtonscher Ring" zu beobachten wäre (siehe hierzu auch [1, 2, 4, 5, 8, 10, 47].

Die durch (6) bestimmten Intensitäten sind mit den Meßergebnissen nicht vergleichbar, denn der Messung ist die Metallschicht nur zugänglich, wenn Medium 3 noch eine zweite Grenze, und zwar im allgemeinen gegen Luft besitzt. (Medium 1 ist ebenfalls Luft, also $n_1 = 1$.) Es ist demnach noch die Reflexion an der Grenze zwischen Unterlage und Luft zu berücksichtigen. Da die Trägerplatte nicht planparallel ist, bilden sich keine beobachtbaren Interferenzen darin aus. Es ist also nur die Intensitätsänderung durch Vielfachreflexion in der Platte ohne Berücksichtigung des Gangunterschiedes in Rechnung zu setzen. Das Reflexionsvermögen dieser Grenze ist

$$m = \left(\frac{n_3 - 1}{n_3 + 1}\right)^2.$$

An der Grenze Metall—Luft setzt sich die gesamte reflektierte Energie zusammen aus I_r (worin der an der Grenze Metall—Unterlage reflektierte Anteil eingeschlossen ist) und dem Bruchteil von I_d, der an der Grenze Unterlage—Luft reflektiert und von der Metallplatte in umgekehrter Richtung durchgelassen wird. Dieser Betrag ist die Summe der Reihe

$$I_d\, m\, I_d + (I_d\, m)\,(I'_r\, m)\, I_d + (I_d\, m)\,(I'_r\, m)^2\, I_d + \ldots = \frac{m}{1 + m\, I'_r}\, I_d^2.$$

In ähnlicher Weise sind Korrekturen an den Formeln (6b, c) anzubringen. Es entsteht

$$R = I_r + \frac{m}{1 + m\, I'_r}\, I_d^2, \tag{8a}$$

$$D = \frac{1 - m}{1 - m\, I'_r}\, I_d, \tag{8b}$$

$$R' = \frac{I' + m - 2\, m\, I'}{1 - m\, I'_r}. \tag{8c}$$

Hiermit ist der theoretische Zusammenhang zwischen den optischen Konstanten n und k, der Dicke d, der Wellenlänge λ (in Luft) einerseits und der Reflexion der Doppelplatte in beiden Richtungen R bzw. R' und ihrer Durchlässigkeit D andererseits geklärt. Wenn das Verhältnis der Dicke der zu untersuchenden Schicht zur Länge der verwandten Welle in Luft bekannt ist, müssen aus der leicht zu

messenden Durchlässigkeit und einer der beiden möglichen Reflexionen bei senkrechter Inzidenz der Brechungsindex und Absorptionskoeffizient für die betreffende Welle ermittelt werden können. Nun lassen sich die Formeln rechnerisch nicht umkehren, d. h. es läßt sich nicht n und k explizit als Funktion von R, D und d/λ schreiben. Um aber Näherungsformeln [18, 21, 26, 35], die nur für Spezialfälle gelten können, zu vermeiden, wurde das zu einem Wertepaar R und D gehörige Wertepaar n und k graphisch bestimmt.

Das Verfahren ist folgendes. Für eine Reihe in Frage kommender d/λ-Werte wird nach den Formeln (6) und (8) R und D für verschiedene n und k berechnet[1]) und für jeden d/λ-Wert gesondert R bzw. D als Ordinate in Abhängigkeit von dem auf der Abszisse aufgetragenen Brechungsindex aufgezeichnet. Die Werte von R bzw. D, die zu gleichen k gehören, werden durch eine Kurve verbunden. Die Fig. 3 veranschaulicht den Zusammenhang für $d/\lambda = 0{,}05$. Es ist sinnvoll, als Abszisse d/λ zu wählen, da dieselben

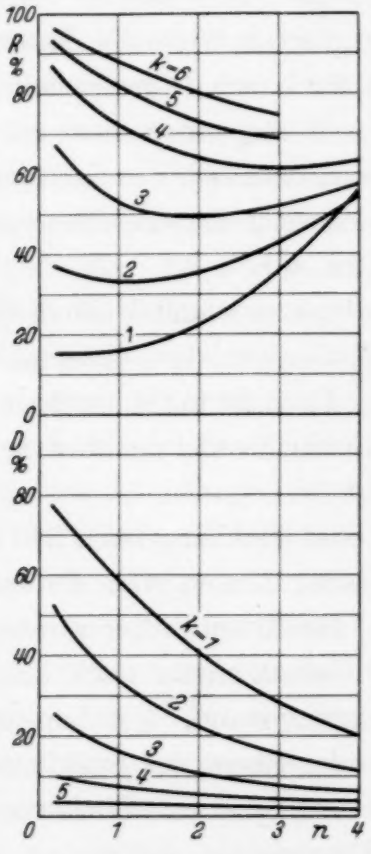


Fig. 3.

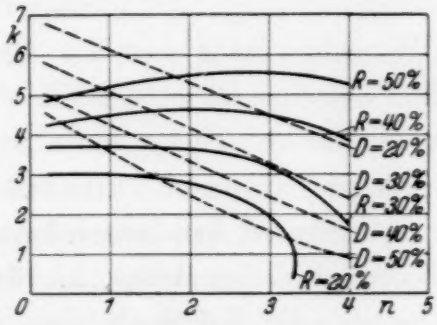


Fig. 4.

Kurventafeln dann zur Auswertung der Messungen für alle Farben brauchbar sind. Für n_3 wurde als mittlerer Wert 1,45 gewählt. (Um völlig exakt zu sein, müßte die Dispersion des Unterlagematerials berücksichtigt werden. Wenn man sie in Rechnung setzt, macht sich innerhalb des benutzten

[1]) Bei der numerischen Ausrechnung haben mich Fräulein J. Rössler und Herr Dipl.-Ing. M. Kipnis unterstützt, ich danke ihnen auch an dieser Stelle für ihre Hilfe.

Spektralintervalls eine Abweichung nur bei sehr kleinen Beträgen der Dicke bemerkbar. Die unten mitgeteilten Werte der optischen Konstanten werden durch diese Vereinfachung praktisch nicht berührt.)

Die gemessenen Werte von R und D werden in Abhängigkeit von d/λ aufgezeichnet und daraus auf diejenigen d/λ interpoliert, für die R und D berechnet sind. Sodann wird aus den Kurventafeln für den betreffenden Reflexionsbetrag die Abhängigkeit des k von n entnommen und aufgezeichnet. Es entsteht eine Kurve, die darstellt, wie man zu vorgegebenem d/λ und vorgegebenem Reflexionsbetrag die Wertepaare n und k wählen muß, um die Gleichung (8a) zu erfüllen. In Fig. 4 sind zur Erläuterung (für $d/\lambda = 0{,}025$) einige solche Kurven für verschiedene R gezeichnet. Für dasselbe Verhältnis d/λ wird für die zugehörige Durchlässigkeit in gleicher Weise der Zusammenhang zwischen n und k ermittelt (in Fig. 4 für einige D gestrichelt angedeutet). Die durch diese Kurve bestimmten Wertepaare von n und k erfüllen die Gleichung (8b). Dasjenige Wertepaar, das durch den Schnittpunkt beider Kurven bestimmt ist, befriedigt gleichzeitig die Gleichungen (8a) und (8b), stellt also die gesuchten Konstanten dar.

Im allgemeinen genügen zwei reelle Wertepaare n und k einem Wertepaar von R und D (wie bekanntlich das Reflexionsvermögen eines massiven Metalls ebenfalls zwei Paare n und k zuläßt). Doch ist für einen der beiden Schnittpunkte n so groß und k so klein, daß ein Zweifel darüber, welches Wertepaar das richtige ist, kaum vorkommt.

Meßanordnung. Als Lichtquelle diente eine Glühlampe von 300 Watt. Der Monochromator war aus Gradsichtprisma, Linsen und Zeissschen Spalten auf eine optische Bank aufgebaut. Die Intensitäten wurden mit einer Mollschen Thermosäule und einem Galvanometer nach Zernike gemessen, das auf einer Juliusschen Aufhängung stand. Auf dem um das Prisma drehbaren Arm waren befestigt 1. in der Ebene des Spektrums ein Spalt veränderlicher Breite, 2. 16 cm hinter dem Spalt eine Linse von 8 cm Brennweite, die den Spalt ohne weiteres Diaphragma auf die zu untersuchende Stelle der Silberschicht abbildete; 3. eine Schlittenführung, die es gestattete, die Silberschicht quer zum Spektrometerarm am Spaltbild vorbeizuführen; 4. die Thermosäule. Zur Bestimmung der Durchlässigkeit war sie unmittelbar hinter der Folie angeordnet. Um die Reflexion bei senkrechter Inzidenz messen zu können, war vor der Metallschicht unter 45^0 gegen den Lichtstrahl geneigt eine Glasscheibe angebracht, die das von der Schicht reflektierte Licht senkrecht nach oben spiegelte. Bei den Reflexionsmessungen war die Thermosäule dementsprechend unmittelbar oberhalb des durchlässigen Glasspiegels angebracht. Die Reflexion des Silbers wurde

an verschiedenen Stellen nur relativ bestimmt und in dem Bereich, in dem sie sich mit wachsender Dicke nicht mehr wesentlich änderte, gleich dem Reflexionsvermögen massiven Silbers für die betreffende Farbe gesetzt. Das Spaltbild lag symmetrisch zur Mittellinie der Schicht und hatte eine Länge von etwa 10 mm. Die Spaltbreite schwankte in den verschiedenen Spektralbereichen zwischen 0,05 und 0,5 mm. Die Strahlung wurde durch einen Metallschirm unterbrochen.

Der Spektrometerarm trug am Ende einen Zeiger über einer Skale, die im sichtbaren Spektrum visuell, im kurzwelligen ultraroten mit der Thermosäule an Hand des Hg- und He-Spektrums geeicht war.

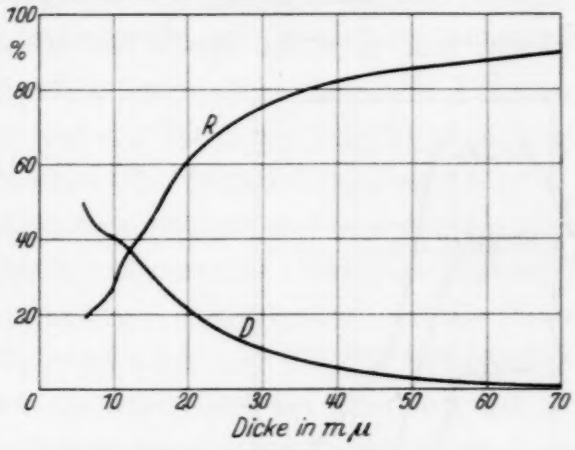


Fig. 5.

Ergebnisse. In Fig. 5 ist dargestellt die Reflexion und die Durchlässigkeit einer auf Glas kondensierten Silberschicht in Abhängigkeit von ihrer Dicke und für eine 0,5 μ lange Lichtwelle. An diesen Kurven fällt der ungleichmäßige Verlauf der Reflexion und der Durchlässigkeit besonders an den dünneren Stellen auf. Er ist jedoch nicht auf Streuung der gemessenen Werte zurückzuführen, da er beliebig reproduziert werden konnte. [Die Messungen wurden mit einer Photozelle[1]) wiederholt. Dabei betrug die größte Abweichung von den mit der Thermosäule gemessenen Werten 0,4% der einfallenden Energie]. Fig. 6 zeigt die Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Dicke, die sich aus den in Fig. 5 dargestellten Messungen ergibt. Eine zweite auf Celluloid kondensierte Silberschicht wurde für Wellen von 0,5, 0,65 und 0,8 μ Länge untersucht. In Fig. 7 ist ihr Brechungsindex n und in Fig. 8 ihr Absorptionskoeffizient k als Funktion der Dicke aufgezeichnet.

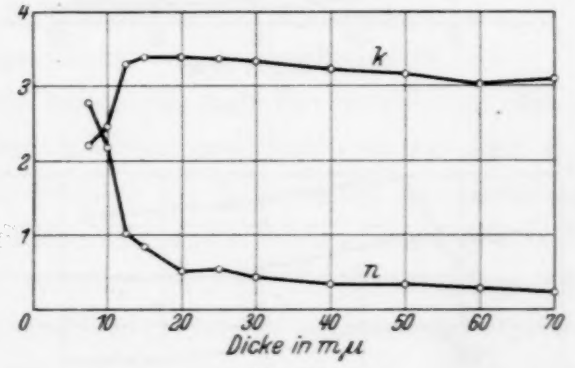


Fig. 6.

Aus den Abbildungen folgt zunächst, daß die optischen Konstanten der thermisch und im Hochvakuum hergestellten Silberfolien qualitativ die-

[1]) Der Firma Leybold Nachf., gasgefüllt.

selbe Abhängigkeit von der Dicke aufweisen, die an chemisch oder kathodisch erzeugten Schichten in älteren Arbeiten gefunden wurde. Da bei der Entstehung der untersuchten Schichten eine Verunreinigung irgendwelcher Art ausgeschlossen ist, ist aus dem Ergebnis zu schließen, daß die beobachteten Anomalien dem reinen Metall zuzuschreiben sind. Diese Tatsache ist zwar mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit bereits aus den älteren Messungen zu folgern, da gleichartige Anomalien auftraten, obwohl die untersuchten Präparate nach verschiedenen Methoden mit verschiedenartigen Verunreinigungsmöglichkeiten hergestellt wurden. Der experimentelle Beweis liegt jedoch erst mit den hier mitgeteilten Messungen vor.

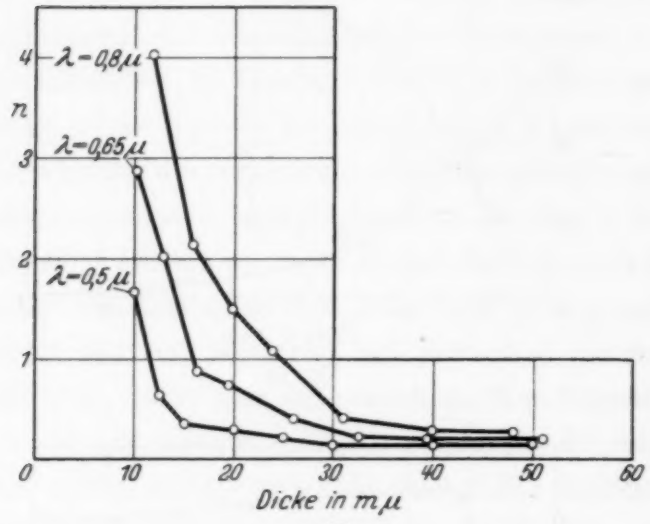


Fig. 7.



Fig. 8.

Die Absolutwerte der optischen Konstanten beanspruchen für dickere Teile der Folien keine sehr große Genauigkeit. Es liegt dies an der Methode der Reflexionsmessung. Möglicherweise ist die maximale Reflexion der Schicht etwas kleiner als das Reflexionsvermögen des massiven Silbers. Wäre der Maximalwert der Reflexion nicht 92 % (wie für $\lambda = 0{,}5\ \mu$ angenommen), sondern z. B. 88 %, so würde sich (für $d = 25$ mμ, Fig. 7 und 8) an Stelle von $n = 0{,}22$ und $k = 3{,}63$ das Wertepaar $n = 0{,}31$ und $k = 3{,}59$ ergeben. Auf den *Verlauf* der Kurven hätte eine solche Änderung jedoch keinen Einfluß.

Die Kurven für den Brechungsindex und den Absorptionskoeffizienten sind den von Pogány [31] an kathodisch hergestellten Silberschichten gemessenen sehr ähnlich. Insbesondere fand Pogány ebenfalls ein schwaches

Maximum der Absorption bei einer Dicke von etwa 15 mμ. Er untersuchte Silber nur für $\lambda = 0{,}6\ \mu$. An Gold fand er dieses Maximum bei derselben Dicke für die drei Farben, die er zur Untersuchung benutzte. Pogány bestimmte die Dicke seiner Schichten durch Wägung, wobei er sich auf den vermeintlichen Nachweis von Hagen und Rubens [17] stützte, daß die Dichte des dünnen Silbers nicht von der des massiven Silbers abweicht. Die optischen Konstanten gewann er aus Phasendifferenz- und Azimutmessungen im durchgehenden und reflektierten Licht nach von Försterling [26] angegebenen Formeln, die von der Dicke der Schicht unabhängig sind. Da in die hier angewandte Methode die Schichtdicke eingeht, ist aus der gleichen Lage der nach beiden Methoden gefundenen Absorptionsmaxima mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf normale Dichte des Silbers in dieser Dicke zu schließen. Denn nimmt man versuchsweise an, die Dichte wäre kleiner, d. h. die Dicke der Pogányschen und der hier untersuchten Schichten wäre in Wahrheit größer, so würde sich bei Pogány das Absorptionsmaximum nach größeren Dicken verschieben, während nach der hier angewandten Methode die Absorption kleiner würde. Wäre die Dichte im dicken Teil der Schicht (Fig. 8) normal, bei 15 mμ dagegen um 20% kleiner so würde das Absorptionsmaximum sogar verschwinden.

Eine sehr abweichende Gestalt haben die von Fritze [30] an Silber gemessenen Kurven. Seine n- und k-Werte erreichen erst an sehr viel dickeren Folien (etwa 100 mμ) die Beträge der Konstanten des massiven Materials. Die Abweichungen können nicht durch Verunreinigungen oder sonstige Sekundäreffekte erklärt werden. Denn die Konstanten von chemisch und von kathodisch hergestellten Schichten stimmen bei Fritze in jeder Dicke im wesentlichen überein. Möglicherweise sind Fritze bei der Dickenbestimmung (die im fraglichen Intervall nach einer der Wienerschen Methoden [7] erfolgte) systematische Fehler unterlaufen. Diese Annahme wird noch wahrscheinlicher angesichts der Tatsache, daß Betz [21] (obwohl seine Messungen mehr orientierenden Charakter besaßen) für kathodisch hergestelltes Silber von 27 mμ Dicke größenordnungsmäßig die optischen Konstanten des massiven Materials fand, was mit den Fig. 6, 7, 8 und den Pogányschen Werten im wesentlichen übereinstimmt. Vielleicht hat Fritze bei der Dickenbestimmung eine Korrektur nicht berücksichtigt, die bei dem Wienerschen Verfahren anzubringen ist[1]).

Die Abhängigkeit der Konstanten von der Dicke ist bei den hier untersuchten keilförmigen Schichten gleichmäßiger, als sie sich aus den Messungen

[1]) Näheres siehe Fritz Bielz, ZS. f. Phys. **32**, 81, 1925.

älterer Autoren ergibt, die die Schichten verschiedener Dicke zwar nach unter sich gleichen Methoden, aber einzeln hergestellt haben. In der Unregelmäßigkeit ihrer Kurven dürften sich die individuellen Besonderheiten jedes Herstellungsvorganges ausdrücken.

Trotz der Entstehung aller verschieden dicken Teile der hier untersuchten Folien unter gleichen Bedingungen, weist aber die Abhängigkeit der Konstanten, besonders des Brechungsindex von der Dicke, noch Ungleichmäßigkeiten auf, die die Fehlergrenzen überschreiten. Z. B. treten die kleinen Unregelmäßigkeiten der Reflexion und der Durchlässigkeit in Fig. 5 als Schwankungen des Verlaufs von n und k in Fig. 6 hervor. Hieraus ist zu schließen, daß die Anordnung der Aufbauelemente der Schicht — es sei dahingestellt, ob es sich um Atome, Moleküle oder größere Partikel handelt — sich nicht stetig mit der Dicke ändert. Daß die Anordnung auch in gleicher Dicke nicht immer die gleiche ist, folgt aus dem Vergleich der Fig. 6 einerseits, mit dem Kurven für $\lambda = 0{,}5\ \mu$ in Fig. 7 und 8 andrerseits: Der Verlauf der Kurven ist etwas verschieden — von der Verschiedenheit der Absolutwerte sei abgesehen —, obwohl beide Keile nach der gleichen Methode erzeugt wurden. Die individuelle Vergangenheit jeder Schicht kommt darin zum Ausdruck. Trotzdem hängen die Konstanten in erster Linie von der Dicke ab, denn thermisch, kathodisch oder chemisch entstandene Schichten besitzen in gleicher Dicke qualitativ dieselben Konstanten.

Diese Arbeit konnte ausgeführt werden, weil der Institutsdirektor, Herr Professor Dr. Waetzmann, die erforderlichen Instrumente freundlichst zur Verfügung stellte. Hierfür und besonders für das Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte, danke ich ihm sehr.

Breslau, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Nov. 1932.

Literaturverzeichnis.

1] G. Quincke, Pogg. Ann. **129**, 177, 1866.
2] E. Jochmann, Pogg. Ann., Ergbd. **5**, 620, 1871.
3] W. Wernicke, Pogg. Ann., Ergbd. **8**, 65, 1878.
4] Bernhard Dessau, Wied. Ann. **29**, 353, 1886.
5] W. Wernicke, Wied. Ann. **30**, 469, 1887.
6] W. Voigt, Wied. Ann. **31**, 233, 1887.
7] Otto Wiener, Wied. Ann. **31**, 629, 1887.
8] A. Kundt, Wied. Ann. **34**, 469, 1888.
9] W. Wien, Wied. Ann. **35**, 48, 1888.
10] W. Voigt, Wied. Ann. **35**, 76, 1888.
11] P. Drude, Wied. Ann. **35**, 508, 1888.

12] P. Drude, Wied. Ann. **39**, 481, 1890 und **43**, 126, 1891.
13] H. A. Lorentz, Wied. Ann. **46**, 244, 1892.
14] Daniel Shea, Wied. Ann. **47**, 177, 1892.
15] H. E. J. G. du Bois u. H. Rubens, Wied. Ann. **47**, 203, 1892.
16] P. Drude, Wied. Ann. **50**, 595, 1893.
17] E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. **8**, 432, 1902.
18] Gilbert T. Walker, Ann. d. Phys. **10**, 189, 1903.
19] Ralph Smith Minor, Ann. d. Phys. **10**, 581, 1903.
20] Felix Kaempf, Ann. d. Phys. **16**, 308, 1905.
21] W. Betz, Ann. d. Phys. **18**, 590, 1905.
22] Willi Meier, Ann. d. Phys. **31**, 1017, 1910.
23] L. R. Ingersoll, Astrophys. Journ. **32**, 265, 1910.
24] Constantin Statescu, Ann. d. Phys. **33**, 1032, 1910.
25] Nadjeschda Galli u. Karl Försterling, Gött. Nachr. 1911, S. 58.
26] K. Försterling, Gött. Nachr. 1911, S. 449.
27] K. Försterling u. V. Fréedericksz, Ann. d. Phys. **40**, 201, 1913.
28] A. Partzsch u. W. Hallwachs, Ann. d. Phys. **41**, 247, 1913.
29] W. Planck, Phys. ZS. **15**, 563, 1914.
30] Hans Fritze, Ann. d. Phys. **47**, 763, 1915.
31] Béla Pogány, Ann. d. Phys. **49**, 531, 1916.
32] Hans Hauschild, Ann. d. Phys. **63**, 816, 1920.
33] Karl Lauch, Ann. d. Phys. **74**, 55, 1924.
34] Gerhard Pfestorf, Ann. d. Phys. **81**, 906, 1926.
35] H. Goldschmidt u. H. Dember, ZS. f. techn. Phys. **7**, 137, 1926.
36] F. M. Artigas, Rev. d'Opt. **5**, 217, 1926.
37] Fr. Hlučka, ZS. f. Phys. **38**, 589, 1926.
38] N. Akulov, ZS. f. Phys. **41**, 928, 1927.
39] Hans Goldschmidt, Ann. d. Phys. **82**, 947, 1927.
40] W. V. Houston and George Moore, Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 174, 1928.
41] J. Malsch, Ann. d. Phys. **7**, 361, 1930.
42] E. Rütten, ZS. f. Phys. **60**, 1, 1930.
43] Th. Dreisch u. E. Rütten, ZS. f. Phys. **60**, 69, 1930.
44] H. Kienle, ZS. f. Astrophys. **1**, 13, 1930.
45] Elsbeth Herschkowitsch, Ann. d. Phys. **10**, 993, 1931.
46] Hiram W. Edwards, Phys. Rev. **38**, 166, 1931.
47] R. Bowling Barnes and M. Czerny, Phys. Rev. **38**, 338, 1931.
48] Erich Schuch, Ann. d. Phys. **13**, 297, 1932.

Wigners Erweiterung des Thomas-Kuhnschen Summensatzes für ein Elektron in einem Zentralfeld.

Von **H. A. Kramers, C. C. Jonker** und **T. Koopmans** in Utrecht.

(Eingegangen am 2. Dezember 1932.)

Im Einklang mit E. Wigner[1]), aber nach einer anderen Methode werden für diejenigen Teilsummen, welche Übergängen mit $\Delta l = +1$ bzw. $\Delta l = -1$ entsprechen, aus der Summe der Absorptionsstärken aller Spektrallinien, ausgehend von einem Niveau, die Werte

$$\frac{(l+1)(2l+3)}{3(2l+1)} \text{ bzw. } -\frac{l(2l-1)}{3(2l+1)}$$

berechnet. Am Schluß wird eine kurze Betrachtung über den Summensatz vom Standpunkte der Diracschen Theorie des Elektrons angestellt.

Die Schrödingergleichung für ein Elektron in einem Zentralfeld mit Potentialfunktion V lautet ohne Berücksichtigung der Spinstörung:

$$\Delta\,\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\,\psi = 0. \tag{1}$$

Wir schreiben für die Wellenfunktionen eines Niveaus mit der Hauptquantenzahl n und der azimutalen Quantenzahl l:

$$\psi_l^{(n)} = F_l^{(n)}(r)\,(a\,x + b\,y + c\,z)^l \qquad (a^2 + b^2 + c^2 = 0). \tag{2}$$

Die Funktionen $F_l^{(n)}$ sind Lösungen der Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2 F_l}{\mathrm{d}\,r^2} + \frac{2l+2}{r}\,\frac{\mathrm{d}\,F_l}{\mathrm{d}\,r} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\,F_l = 0, \tag{3}$$

die der Orthogonalitäts- und Normierungsrelation

$$\int F_l^{(n)}\,F_l^{(n')}\,r^{2l+2}\,\mathrm{d}\,r = \delta_{n\,n'}\,^2) \tag{4}$$

genügen und für jedes l ein vollständiges Funktionensystem bilden.

Die Stärke einer Linie, die in Absorption einem Übergang vom nichtentarteten Zustand 1 zum nichtentarteten Zustand 2 entspricht, ist gegeben durch

$$f_{12} = \frac{8\pi^2 m\,\nu_{12}}{3h}(|x_{12}|^2 + |y_{12}|^2 + |z_{12}|^2) \tag{5}$$

mit

$$\nu_{12} = \frac{E_2 - E_1}{h}, \tag{6}$$

---

[1]) E. Wigner, Phys. ZS. **32**, 450, 1932.

[2]) Alle vorkommenden Integrale sind zwischen den Grenzen 0 und ∞ zu nehmen.

x_{12} usw. sind die normierten Matrixelemente von x usw. Dem Thomas-Kuhnschen Summensatze zufolge genügt die Summe $\sum_2 f_{12}$, bei festem Zustand 1, zu erstrecken über alle möglichen Zustände 2, der Gleichung

$$\sum_2 f_{12} = 1. \tag{7}$$

Eine einfache Rechnung ergibt für die Summe

$$(2l+1)\, f_{n,l}^{n',l'}$$

der Stärken aller Zeemankomponenten des Überganges $n, l \to n', l+1$, bzw. $n, l \to n', l-1$:

$$(2l+1)\, f_{n,l}^{n',l+1} = \frac{8\pi^2 m\, \nu_{n,l}^{n',l+1}}{3h}(l+1)\left|\int r^{2l+4} F_{l+1}^{(n')} F_l^{(n)}\, \mathrm{d}r\right|^2, \tag{8a}$$

$$(2l+1)\, f_{n,l}^{n',l-1} = \frac{8\pi^2 m\, \nu_{n,l}^{n',l-1}}{3h}\, l \qquad \left|\int r^{2l+2} F_{l-1}^{(n')} F_l^{(n)}\, \mathrm{d}r\right|^2. \tag{8b}$$

Aus (3) leiten wir für $\nu_{n,l}^{n',l+1}$ eine Formel her: Multiplizieren wir das linke Glied von (3) für $F_l^{(n)}$ mit $F_{l+1}^{(n')} r^{2l+4}$ und das linke Glied von (3) für $F_{l+1}^{(n')}$ mit $F_l^{(n)} r^{2l+4}$, und integrieren wir die Differenz der in dieser Weise erhaltenen Größen über r, so ergibt sich

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_{l+1}^{(n')} - E_l^{(n)}) \int F_l^{(n)} F_{l+1}^{(n')} r^{2l+4}\, \mathrm{d}r = \int \left(F_{l+1}^{(n')} \frac{\mathrm{d}^2 F_l^{(n)}}{\mathrm{d}r^2} - F_l^{(n)} \frac{\mathrm{d}^2 F_{l+1}^{(n')}}{\mathrm{d}r^2} \right) r^{2l+4}\, \mathrm{d}r$$
$$+ \int \left\{ (2l+2) F_{l+1}^{(n')} \frac{\mathrm{d}F_l^{(n)}}{\mathrm{d}r} - (2l+4) F_l^{(n)} \frac{\mathrm{d}F_{l+1}^{(n')}}{\mathrm{d}r} \right\} r^{2l+3}\, \mathrm{d}r.$$

Hieraus folgt unter Anwendung von (6):

$$\nu_{n,l}^{n',l+1} = -\frac{h}{4\pi^2 m} \frac{\int r^{2l+3} F_{l+1}^{(n')} \frac{\mathrm{d}F_l^{(n)}}{\mathrm{d}r}\, \mathrm{d}r}{\int r^{2l+4} F_{l+1}^{(n')} F_l^{(n)}\, \mathrm{d}r}. \tag{9}$$

Die Integrale in Zähler und Nenner sind bis auf von V unabhängige Faktoren die Matrixelemente des elektrischen Stromes bzw. des elektrischen Momentes. Da $\nu_{n',l-1}^{n,l} = -\nu_{n,l}^{n',l-1}$, finden wir aus (8a), (8b) und (9), nach Summation über n':

$$f_1 = \sum_{n'} f_{n,l}^{n',l+1} = -\frac{2}{3}\frac{l+1}{2l+1} \sum_{n'} \int r^{2l+4} F_{l+1}^{(n')} F_l^{(n)}\, \mathrm{d}r$$
$$\cdot \int r^{2l+3} F_{l+1}^{(n')} \frac{\mathrm{d}F_l^{(n)}}{\mathrm{d}r}\, \mathrm{d}r \tag{10a}$$

$$f_2 = \sum_{n'} f_{n,l}^{n',l-1} = -\frac{2}{3}\frac{l}{2l+1} \sum_{n'} \int r^{2l+2} F_{l-1}^{(n')} F_l^{(n)}\, \mathrm{d}r$$
$$\cdot \int F_{l-1}^{(n')} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(r^{2l+1} F_l^{(n)})\, \mathrm{d}r. \tag{10b}$$

Diese Summen sind nicht nur über die durch den Index n' gekennzeichneten Wellenfunktionen diskreter Eigenwerte, sondern auch (in der Form eines Integrals) über die Wellenfunktionen des kontinuierlichen Teiles des Eigenwertspektrums zu erstrecken.

Sind P und Q zwei reelle Funktionen von r, welche für $r \to \infty$ exponentiell gegen Null gehen, so gilt die Formel

$$\int P Q r^{2k+2} \mathrm{d}r = \sum_{n'} \int P F_k^{(n')} r^{2k+2} \mathrm{d}r \cdot \int Q F_k^{(n')} r^{2k+2} \mathrm{d}r, \qquad (11)$$

die man sofort erhält, indem man P und Q nach den Eigenfunktionen $F_k^{(n)}$ der Gleichung (3) (mit $l = k$) unter Berücksichtigung von (4) entwickelt. Die Summation ist hier genau so aufzufassen wie in (10a) und (10b).

Zur Berechnung von f_1 setzen wir an:

$$P_1 = F_l^{(n)}, \quad Q_1 = \frac{1}{r} \frac{\mathrm{d}F_l^{(n)}}{\mathrm{d}r}\ ^{1}) \qquad \text{mit } k = l+1. \qquad (12a)$$

Man findet mittels partieller Integration und unter Berücksichtigung von (4):

$$f_1 = -\frac{2}{3} \frac{l+1}{2l+1} \int P_1 Q_1 r^{2l+4} \mathrm{d}r = \frac{1}{3} \frac{(l+1)(2l+3)}{2l+1}. \qquad (13a)$$

Tragen wir in (11) ein:

$$P_2 = r^2 F_l^{(n)}, \quad Q_2 = \frac{1}{r^{2l}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} (r^{2l+1} F_l^{(n)}) \quad \text{mit } k = l-1, \qquad (12b)$$

so finden wir für f_2:

$$f_2 = -\frac{2}{3} \frac{l}{2l+1} \int P_2 Q_2 r^{2l} \mathrm{d}r = -\frac{1}{3} \frac{l(2l-1)}{2l+1}. \qquad (13b)$$

Dem Thomas-Kuhnschen Summensatz entsprechend gilt für die Summe von f_1 und f_2:

$$f_1 + f_2 = 1. \qquad (14)$$

Die Werte von f_1 und f_2 sind für niedrige Werte von l in einer Tabelle zusammengestellt:

l	f_1	f_2
0	1	0
1	10/9	— 1/9
2	7/5	— 2/5
3	12/7	— 5/7
4	55/27	— 28/27
5	26/11	— 15/11

[1]) Die Entwicklung der Funktionen P und Q nach den $F_k^{(n)}$ ist bei $r = 0$ nicht gleichmäßig konvergent. Trotzdem läßt sich die Formel (11) mittels der üblichen mathematischen Methoden einwandfrei beweisen.

Das Auftreten negativer Werte für f_2 erinnert daran, daß die Absorptionsstärke eines Überganges zu einem Niveau mit niedrigerer Energie negativ zu nehmen ist.

In der relativistischen Theorie des Elektrons (nach Dirac) läßt sich die Summe der nach (5) definierten Größen f_{12} über alle Zustände 2 leicht bestimmen. Schreiben wir für die Diracsche Gleichung

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi, \tag{15}$$

so ist

$$H = -eV - c\sum_{k=1}^{3} p^k \alpha^k - mc^2\alpha^4. \tag{16}$$

Die Größen $\alpha^1, \alpha^2, \alpha^3, \alpha^4$ sind Operatoren, die nur auf den Spinkoordinaten des Elektrons wirken und infolgedessen mit den Operatoren q^k und p^k von Koordinaten und Impulsen vertauschbar sind. Für q^k und p^k gilt

$$p^k q^l - q^l p^k = \frac{h}{2\pi i}\delta_{kl}.$$

Für das zu zwei nichtentarteten Zuständen m und n gehörige Matrixelement von q^k erhält man infolgedessen das wohlbekannte Resultat

$$q^k_{mn} = \frac{1}{2\pi i \nu_{mn}} \dot{q}^k_{mn} = \frac{1}{h\nu_{mn}}(Hq^k - q^k H)_{mn} = -\frac{c}{2\pi i \nu_{mn}}\alpha^k_{mn}. \tag{17}$$

Denken wir uns durch ein schwaches Feld alle Entartungen aufgehoben, so stellt sich die Summe der nach (5) definierten Größen f_{mn} aller Linien, ausgehend vom Niveau m, bis auf einen konstanten Faktor dar durch den Ausdruck

$$S = \sum_n \sum_{k=1}^{3} \nu_{mn} |q^k_{mn}|^2.$$

Da $\nu_{mn} = -\nu_{nm}$ und da q^k_{mn} und q^k_{nm} zueinander komplex konjugiert sind, folgt aus (17):

$$\sum_n \nu_{mn} |q^k_{mn}|^2 = \sum_n \nu_{mn} q^k_{mn} q^k_{nm} = -\frac{c}{2\pi i}\sum_n \alpha^k_{mn} q^k_{nm} = -\frac{c}{2\pi i}(\alpha^k q^k)_{mm},$$

aber auch

$$= -\sum_n \nu_{nm} q^k_{mn} q^k_{nm} = \frac{c}{2\pi i}\sum_n q^k_{mn}\alpha^k_{nm} = \frac{c}{2\pi i}(q^k\alpha^k)_{mm}.$$

Da $\alpha^k q^k = q^k \alpha^k$, gilt also

$$S = 0 \quad \text{oder} \quad \sum_2 f_{12} = 0.$$

Der vielleicht überraschende Unterschied gegen (7) hat offenbar seinen Grund darin, daß S auch negative Terme enthält, die von Übergängen nach Zuständen mit „negativer Energie" herrühren. Für letztere Übergänge haben die Matrixelemente in (5) aber keine Beziehung mehr zur Ausstrahlung, weil die Wellenlängen dieser Strahlung klein gegen die Atomdimensionen sind. Für die Summe $\sum_2' f_{12}$, die nur über die Zustände 2 „positiver Energie" zu erstrecken ist, existiert wohl kein einfacher Ausdruck; man kann nur sagen, daß sie im Grenzfall der nichtrelativistischen Theorie dem Werte 1 zustrebt.

Utrecht, Physisch Laboratorium der Rijksuniversiteit, 30. November 193.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Über die elektrische Elektronensammellinse.

Von **H. Johannson** und **O. Scherzer** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1932.)

Es wird eine Brennweitenformel für die „kurze" elektrische Elektronenlinse entwickelt, nach der die Brennweite bei Kenntnis des Potentialfeldes der Linse für bestimmtes E_L/E_0, d. h. Verhältnis von Linsenspannung zu Beschleunigungsspannung errechenbar ist. Die Formel wird an einer ausgeführten Linse geprüft und in ihren allgemeinen Aussagen bestätigt gefunden. Auch die aus den erhaltenen Abbildungen errechneten Zahlenwerte der Brennweite stimmen mit der Theroie zufriedenstellend überein.

Kürzlich[1]) konnten Brüche und Johannson von dem in Fig. 1 bzw. Fig. 2 angegebenen elektronenoptischen System[2]), das eine Abart ihres Elektronenmikroskops[3]) darstellt, experimentell zeigen, daß es optisch wirksam ist. Dieses System, das als Einzellinse bezeichnet wurde, ist das



Fig. 1. Elektrische Elektronen-Einzellinse auf optischer Bank.

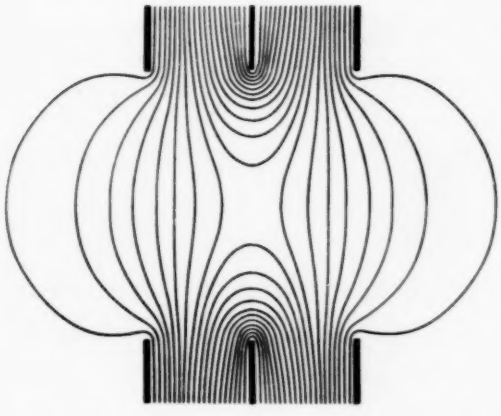


Fig. 2. Potentialfeld der Elektronen-Einzellinse Fig. 1.

[1]) E. Brüche, ZS. f. Phys. **78**, 32, 1932.

[2]) Vgl. auch M. Knoll u. E. Ruska, ebenda **73**, 323, 1932. Herr Dr. Knoll bittet uns um den Hinweis, daß auch er sich schon früh mit der elektrischen Elektroneneinzellinse beschäftigt und dies gelegentlich eines Besuches im Forschungsinstitut erwähnt habe. Siehe auch ATM **1**, 834, 1932, wo Herr Knoll eine Vorrichtung zur Elektronenkonzentration beim Oszillographen vorschlägt, die mit Wehneltzylinder und unserer Einzellinse verwandt ist.

[3]) E. Brüche u. H. Johannson, Die Naturwissensch. **21**, 353, 1932.

Gegenstück zur „kurzen" magnetischen[1]) Linse, und damit wie diese für die Herstellung komplizierter Strahlengänge durch mehrere räumlich getrennte Linsen wichtig. Nachdem die Brennweitenformel der elektrischen Linse bereits mitgeteilt wurde[2]), sei hier über die Ableitung und Prüfung dieser Formel berichtet. Wir beschränken uns dabei auf solche Linsen, bei denen, wie es Fig. 2 für die einfachste Ausführungsform angibt, die beiden Außenwände auf gleichem Potential gehalten werden. Über die allgemeinere Theorie, zu erwartende Linsenfehler usw., sei auf die dieser Arbeit unmittelbar folgende Veröffentlichung des einen von uns verwiesen.

a) *Ableitung der Brennweitenformel.* Ein Elektron möge sich in unmittelbarer Nähe der Achse eines rotationssymmetrischen raumladungsfreien elektrischen Feldes nahezu parallel zur Achse bewegen. Seine Geschwindigkeit ist dann in hinreichender Annäherung gleich der Geschwindigkeitskomponente in der Achsenrichtung (z-Richtung) und das Potential an seinem Ort läßt sich durch das Potential an der nächstgelegenen Stelle der Achse ersetzen. Der Energiesatz verlangt:

$$\frac{m}{2} v^2 = \frac{m}{2} v_z^2 = e E_0 + e \varphi \text{ [3])}. \tag{1}$$

$e E_0 = \frac{m}{2} v^2$ ist die Anfangsenergie des Elektrons, φ das Potential auf der Achse. Durch (1) ist der Verlauf der Bewegung in der Achsenrichtung bestimmt. Eine eventuell vorhandene radiale Komponente der Feldstärke bewirkt eine radiale Beschleunigung des Elektrons:

$$\ddot{r} = -\frac{e}{m} \mathfrak{E}_r.$$

Nach dem Vorgang von Busch[4]) berechnen wir hieraus durch Integration nach der Zeit und Berücksichtigung von $dz = v\,dt$:

$$\dot{r} - \dot{r}_0 = -\int_{-\infty}^{z} \frac{e}{m} \mathfrak{E}_r \, dt = -\frac{e}{m} \int_{-\infty}^{z} \frac{1}{v} \mathfrak{E}_r \, dz. \tag{2}$$

Da es uns hier nur auf die Bestimmung der Brennweite ankommt, lassen wir, wie es Fig. 3 zeigt, von links ein Parallelstrahlenbündel parallel zur

[1]) H. Busch, Ann. d. Phys. **81**, 974, 1926; M. Knoll u. E. Ruska, ebenda **12**, 648, 1932.

[2]) H. Johannson, Phys. ZS. **33**, 899, 1932.

[3]) Für e ist der Absolutwert der Ladung zu nehmen.

[4]) H. Busch, Arch. f. Elektrot. **18**, 583, 1927. Busch gibt die Theorie der Abbildung durch ein kombiniertes elektrisches und magnetisches Feld. Leider ist seine Endformel so spezialisiert, daß sie auf den hier behandelten Fall nicht mehr anwendbar ist.

Achse in die Linse einfallen. Demnach wird $\dot{r}_0 = 0$. Für den Winkel α, den die Bahn des Elektrons innerhalb oder hinter der Linse mit der Achse bildet, gilt unter den gleichen Vernachlässigungen wie bisher:

$$\alpha = -\frac{\dot{r}}{v} = \frac{e}{m v} \int_{-\infty}^{z} \frac{1}{v} \mathfrak{E}_r \, dz. \tag{3}$$

Um das Integral in bequemere Form zu bringen, stellen wir die folgende Überlegung an. Das Feld ist raumladungsfrei, d. h. die Zahl der Kraftlinien,

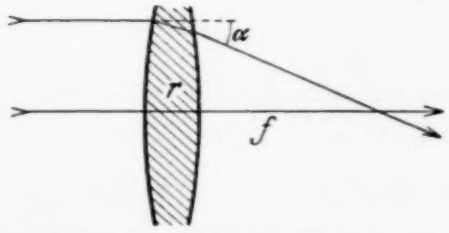


Fig. 3. Bestimmung der Brennweite aus einem Parallelstrahl.

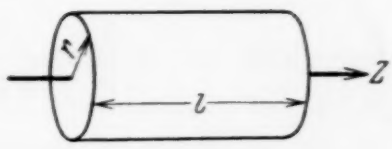


Fig. 4. Gedachter Zylinder um die z-Achse zur Formulierung der Bedingung div $\mathfrak{E} = 0$.

die durch den Mantel eines die Achse umschließenden kleinen Zylinders (Fig. 4) hindurchtreten, muß gleich der Differenz des Kraftlinienflusses durch die beiden Stirnflächen sein:

$$2 r \pi l \mathfrak{E}_r = -r^2 \pi l \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial z}.$$

Deshalb gilt

$$\mathfrak{E}_r = -\frac{r}{2} \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial z}.$$

Setzen wir dies in (3) ein und nehmen wir an, die Linse sei so kurz, daß sich in ihrem Wirkungsbereich der Abstand r des Strahles von der Achse nicht merklich ändert[1]), so können wir r vor das Integral ziehen. Ferner können wir, da das Feld hinter der Linse sehr rasch auf Null abfällt, die Integration bis ∞ erstrecken. Damit erhalten wir aus (3) für die Brennweite f unserer Linse

$$\frac{1}{f} = \frac{\alpha}{r} = -\frac{e}{2 m v_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{v} \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial z} \, dz \tag{4}$$

und nach (1)

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{4\sqrt{E_0}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{E_0 + \varphi}} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \, dz. \tag{5}$$

[1]) Über die Größe des hierdurch entstehenden Fehlers s. S. 197 der folgenden Arbeit.

Der zweite Differentialquotient des Potentials ist bei unseren Linsen nur mühsam und ungenau zu erhalten. Dies legt uns nahe, in (5) partiell zu integrieren; da der Raum auf beiden Seiten der Linse feldfrei ist, verschwinden die Beiträge der Grenzen und wir erhalten

$$\frac{1}{f} = -\frac{1}{4\sqrt{E_0}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\sqrt{E_0 + \varphi}} \right) dz.$$

Die Ausführung der Differentiation liefert nunmehr für die reziproke Brennweite[1]):

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{8\sqrt{E_0}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{(E_0 + \varphi)^3}} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 dz. \tag{6}$$

Wenn sich auch die Aussagen der Formel über die Abhängigkeit der Brennweite von der Strahlgeschwindigkeit und dem Potentialverlauf in der Linse erst bei Anwendung auf spezielle Fälle genau übersehen lassen, so erlaubt die Formel doch schon in der allgemeinen Form eine wichtige Aussage: Es ist mit Feldern der hier vorausgesetzten Art nicht möglich, eine Zerstreuungslinse herzustellen; denn die in (6) auftretenden Wurzeln sind, da sie die Bedeutung einer Geschwindigkeit haben, stets positiv zu nehmen, so daß die Brennweite niemals negativ werden kann[2]). Wenn man an die wichtige Rolle denkt, die optische Konkavlinsen bei der *Beseitigung der Linsenfehler* spielen, so wird klar, daß die Elektronenoptik bei der Weiterentwicklung der Linsen vielfach neue Wege wird gehen müssen. Dies ist auch der Grund, warum wir die direkte Ableitung der Brennweitenformel der Ableitung aus optischen Anologiebetrachtungen vorgezogen haben[3]).

b) *Auswertung der Brennweitenformel.* Zur Anwendung der Gleichung (6) muß man außer der Elektronengeschwindigkeit E_0 den Verlauf des Potentials

[1]) Wird gleichzeitig elektrische und magnetische Beeinflussung angewandt, so überlagern sich die beiden Wirkungen und es gilt für die kurze Linse

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_{\text{el}}} + \frac{1}{f_{\text{magn.}}},$$

wobei f_{el} aus (6), $f_{\text{magn.}}$ aus Gleichung (16a) der erwähnten Arbeit von Busch zu entnehmen ist.

[2]) Die von E. Brüche (ZS. f. Phys. **78**, 34, 1932) geäußerte Ansicht, daß die Einzellinse — insbesondere der Wehneltzylinder zwischen zwei Anodenblechen — je nach angelegtem Potential eine Sammel- oder Zerstreuungslinse sei, kann demnach nicht aufrecht erhalten werden.

[3]) Wer sich für diese interessiert, sei auf eine demnächst in den Annalen der Physik erscheinende Arbeit von J. Picht hingewiesen, von deren Einsendung uns Herr Dr. Picht freundlicherweise in Kenntnis gesetzt hat.

φ längs der z-Achse kennen. Liegt der Potentialverlauf formelmäßig fest, so läßt sich die Linsenbrennweite f auf rechnerischem Wege ermitteln. Bei den Schwierigkeiten, die der potentialtheoretischen Behandlung selbst der einfachsten Elektrodenanordnung, wie sie Fig. 1 und 2 zeigte, entgegenstehen[1]), ist die rein rechnerische Ermittlung der Brennweite einer vorgegebenen Elektrodenanordnung kaum möglich. Es ist zweckmäßiger, das Potentialfeld einer Elektrodenanordnung an einem vergrößerten Modell auszumessen, daraus φ und

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = - \mathfrak{E}_z$$

zu entnehmen und durch graphische Integration dann die Brennweite zu bestimmen[2]). Auf diese Weise erhält man bei einer bestimmten, an die Linse angelegten Spannung E_L für jede Anfangsgeschwindigkeit E_0 die zugehörige Brennweite f.

Diese Kurve ist für jedes E_L anders. Beachten wir, daß wir Gleichung (6) leicht umformen können in

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{8}\sqrt{\frac{E_L}{E_0}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{E_0}{E_L} + \frac{\varphi}{E_L}\right)^3}} \left(\frac{\partial\left(\frac{\varphi}{E_L}\right)}{\partial z}\right)^2 dz,$$

so erscheint es zweckmäßig, E_L/E_0 als Veränderliche anzusehen. Da φ/E_L an jedem Ort nur von dem Quotienten E_L/E_0 abhängt, erhalten wir auf diese Weise nur *eine* Kurve, die die chromatischen Eigenschaften der Linse *und* die Stärke der Brechung bei verschiedenen angelegten Potentialen beschreibt.

Wir könnten nun darangehen, das in einem vergrößerten Modell nach der elektrolytischen Methode gemessene Potentialfeld (Fig. 2) der in Fig. 1 dargestellten Linse auszuwerten. Dabei ist jedoch eins zu bedenken. Unsere Brennweitenformel ist unter der Voraussetzung achsennaher, wenig geneigter Strahlen abgeleitet worden. Für die praktische Verwendung elektrischer Linsen ist es jedoch notwendig, auch Strahlen, die einen merklichen Winkel mit der Achse bilden und auch solche, die nicht mehr achsennah

---

[1]) Über das elektrostatische Feld an einer Blende vgl. z. B. Ollendorf, Potentialfelder der Elektrotechnik. S. 295. Berlin, Julius Springer, 1932.

[2]) Für die Ausmessung und Auswertung der Potentialfelder sind wir Frl. Schieb zu besonderem Dank verpflichtet.

verlaufen, zur Abbildung zu benutzen. Bei der Linse nach den Fig. 1 und 2 zeigte es sich nun, daß diese Strahlen sehr erhebliche Linsenfehler (Bildfeldwölbung) bedingten. Demgegenüber zeigte die in Fig. 5 durch ihr Potentialfeld dargestellte Anordnung diese Fehler in wesentlich geringerem Maße, so daß wir es vorziehen, unsere Rechnung für diese Linse durchzuführen.

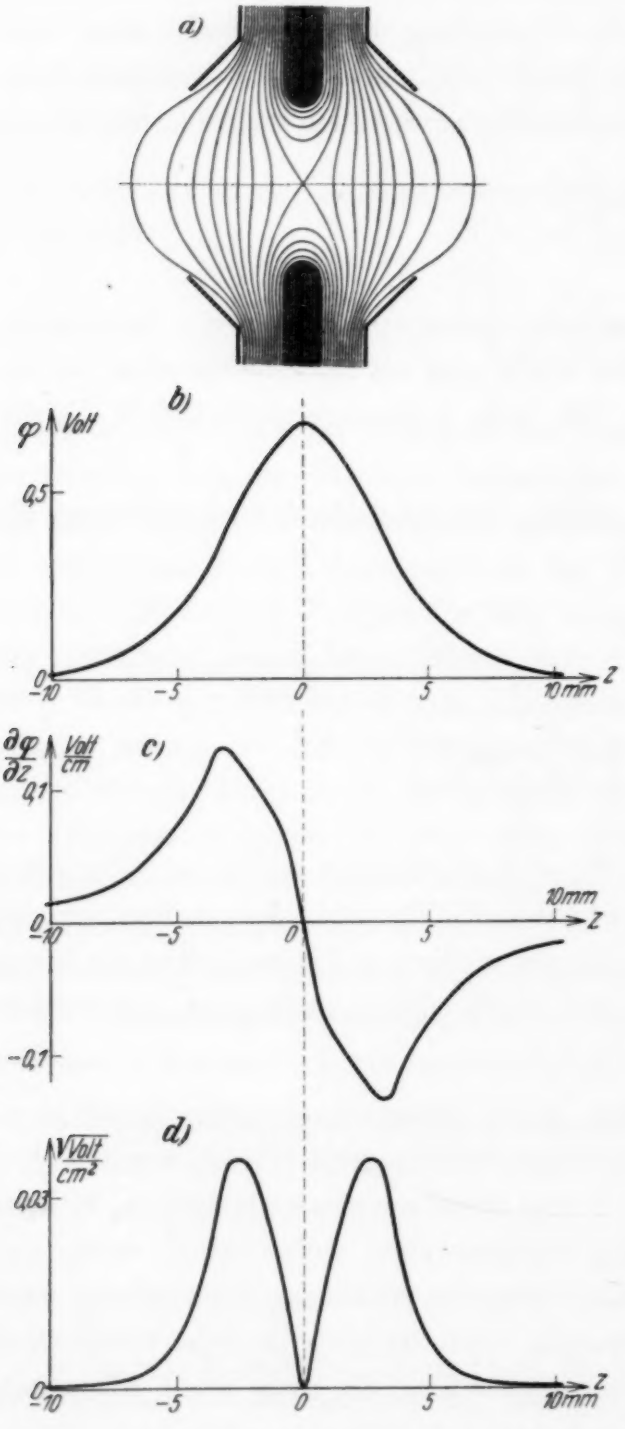


Fig. 5. Für den Vergleich zwischen Experiment und Theorie benutzte Elektronenlinse.
a) Potentialfeld. b) Potentialverlauf längs der Achse bei $E_L = 1$ Volt. c) Potentialgradient $\partial\varphi/\partial z$ in Volt/cm. d) Integrand für $E_0 = 1$, $E_L = -1$.

In Fig. 5 ist unter der gewählten Elektrodenform und ihrem Potentialfeld[1]) der Potentialverlauf auf der Achse, der Potentialgradient und der Integrand aus Gleichung (6) aufgetragen. Durch Planimetrieren erhält man aus der letzten Kurve nach Gleichung (6) die für das zugrunde gelegte E_L/E_0 gültige Brennweite f. Führt man diese Auswertung für verschiedene Werte von E_L/E_0 durch, so gelangt man schließlich zu der in Fig. 6 wiedergegebenen Abhängigkeit. Die Kurve zeigt noch-

[1]) Bei der ursprünglichen Potentialfeldmessung hatten wir als Mittelelektrode ein dünnes Blech benutzt und zwischen den Elektroden 20 im Potential äquidistante Flächen festgelegt. Bei der praktischen Ausführung der Linse wurde dann der mit Punktraster versehene Bereich des Feldes durch Metall ausgeführt und so, ohne daß der Strahlengang merklich eingeengt wird, eine Potentialersparnis um 30% erzielt.

mals die schon oben erwähnte Eigenschaft der Brennweitenformel, daß die Linse bei negativer und ebenso bei positiver Spannung E_L eine Sammellinse ist. Darüber hinaus zeigt die Kurve, daß die Linse bei Unterschreitung von $E_L/E_0 = -1.55$ für die Elektronen undurchlässig wird.

c) *Prüfung der Brennweitenformel.* Bei der ersten Verwendung der elektrischen Einzellinse wurde die Linse als *Zusatz*linse in den Strahlengang eines Mikroskopsystems gestellt und die Verkleinerung des Bildes beobachtet. Es wäre möglich, aus diesen Verhältnissen die Linsenbrennweite abzuleiten. Doch wird man lieber den direkten Weg wählen, indem man ein Objekt mit der Linse abbildet und aus dem Linsengesetz bzw. dem Vergrößerungsverhältnis die Brennweite errechnet. Allerdings setzt dieses Vorgehen voraus, daß die Linse optisch so einwandfrei arbeitet, daß auch bei den starken dazu nötigen Strahlenbrechungen die Linsenfehler nicht zu stark in Erscheinung treten. Um die Möglichkeit dieser Brennweitenbestimmung zu zeigen, haben wir die in Fig. 7 dargestellte Anordnung getroffen. Durch ein elektronenoptisches Mikroskopsystem K, das hier als Kondensor dient, wird ein Bronzenetz N von 0,05 mm Drahtdicke und 0,1 mm Maschenweite möglichst gleichmäßig mit Elektronen beleuchtet, die bereits einige Millimeter vor dem Netz die gewünschte Geschwindigkeit erhalten haben. In dem feldfreien Raum hinter dem Netz ist die Linse aufgestellt, die sich in bekannter Weise auf einer optischen Bank verschieben läßt.

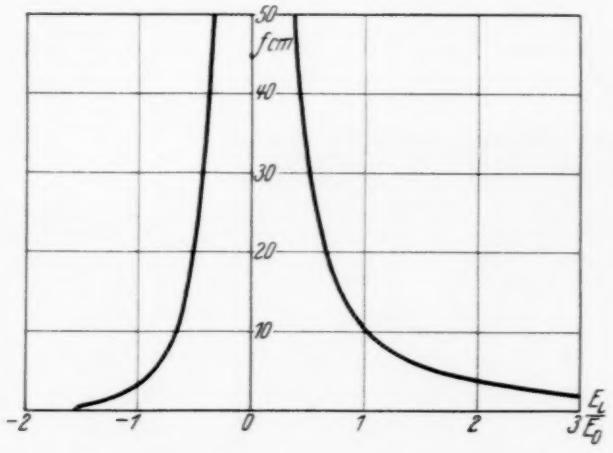


Fig. 6. Aus dem Potentialfeld ermittelte theoretische Brennweite über dem Quotienten aus Linsenspannung und Einschußspannung.

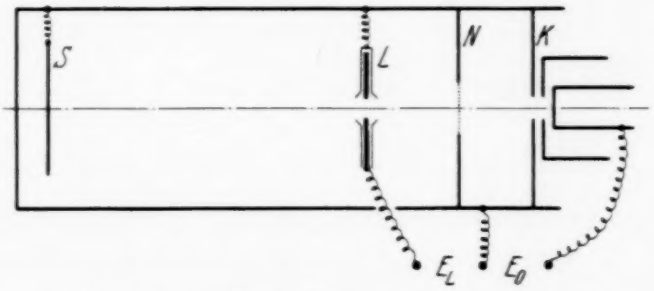


Fig. 7. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Brennweitenbestimmung der elektrischen Einzellinse.

Wir wählen nun Strahlen bestimmter Elektronengeschwindigkeit E_0, mit denen wir das Bronzenetz durchleuchten. Bei geeigneter Wahl der an

die Linse gelegten Spannung E_L entsteht dann auf dem Schirm S ein Bild des Netzes, wie es Fig. 8 zeigt. Diese Abbildung mit ihrer kissenförmigen Verzeichnung wird auf den ersten Blick nicht sehr befriedigend erscheinen, doch ist zu berücksichtigen, daß es die erste Abbildung ist, die mit einer netzfreien[1]) Elektroneneinzellinse vorgenommen wurde. Zweifellos werden sich die Linsenfehler durch Wahl anderer Elektrodenformen, größerer Lochdurchmesser usw. noch wesentlich verringern lassen.

Die Brennweite f der Linse läßt sich nun nach dem Linsengesetz entweder aus Bild- und Gegenstandsweite oder aus Vergrößerungsverhältnis

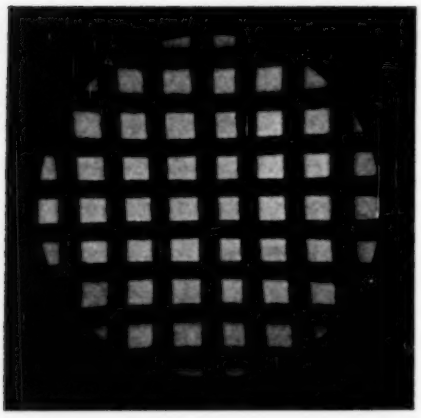


Fig. 8. Elektronenoptische Abbildung eines Bronzedrahtnetzes. Drahtabstand 0,14 mm, 27fach auf Calciumwolframatschirm vergrößert. Beschleunigungsspannung 740 Volt. (Natürliche Größe.)

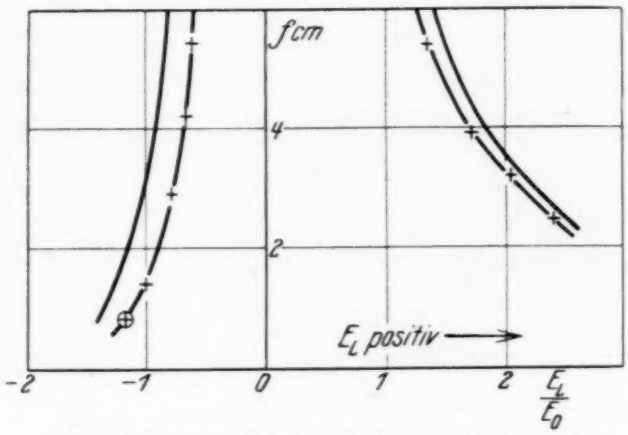


Fig. 9. Vergleich zwischen theoretischer und experimenteller (+) Brennweite über dem Quotienten aus Linsenspannung und Einschußspannung.

und Gegenstandsweite bestimmen. Im Falle der Fig. 6 war: $E_0 = 740$ Volt, $E_L = 865$ Volt, Gegenstandsweite = 0,75 cm[2]), Bildweite = 20,7 cm[3]), Vergrößerung 27fach. Daraus folgt übereinstimmend $f = 0{,}73$ cm. Durch Verschiebung von Objekt und Linse bei unveränderter Linsenspannung konnte die weitgehende Gültigkeit des Linsengesetzes festgestellt werden.

Zum Vergleich der experimentell ermittelten Brennweite mit dem theoretischen Wert tragen wir den so gewonnenen Punkt über E_L/E_0

[1]) Über Verwendung von Netzen vgl. M. Knoll u. E. Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 626, 650, 1932; Arch. techn. Mess. **1**, J 834, 1932.

[2]) Bei solchen sehr kleinen Gegenstandsweiten lassen sich zwar recht gute Bilder erzielen, doch ist in diesem Gebiet die Abweichung gegenüber der Theorie natürlich besonders groß.

[3]) Die Abstände sind stets auf Linsenmitte bezogen.

$= -1{,}17$ in Fig. 9 ein, die den praktisch interessierenden Bereich des Brennweitendiagramms nochmals gesondert zeigt, und erhalten den als Kreis markierten Punkt. Weitere Messungen, die in der gleichen Art und mit Elektronen von gleicher Voltgeschwindigkeit durchgeführt wurden, ergaben die übrigen eingetragenen Meßpunkte.

Der Kurvenvergleich zeigt, daß zwar im einzelnen erhebliche Unterschiede zwischen den theoretischen und experimentellen Brennweitenwerten vorhanden sind, daß jedoch der Kurvencharakter durchaus den theoretischen Erwartungen entspricht. Daß die Unterschiede (wie übrigens auch die Linsenfehler) gerade bei negativem E_L/E_0 besonders groß sind, mag seinen Grund in der starken Geschwindigkeitsverminderung der Elektronen in der

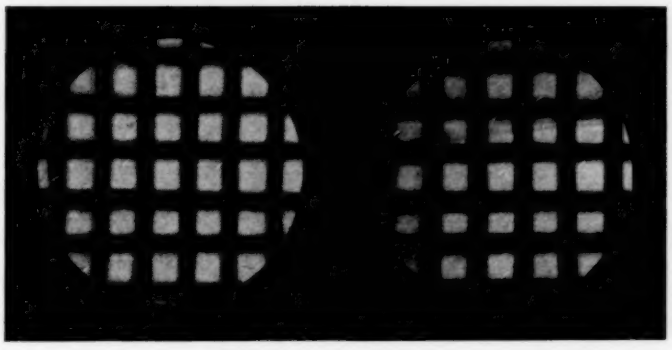


Fig. 10. Vergleich zwischen Gleichstrombild (links) und Wechselstrombild (rechts) eines Bronzedrahtnetzes. Drahtabstand 0,14 mm, 10fach auf Calciumwolframatschirm vergrößert. Beschleunigungsspannung 740 Volt. Quotient aus Linsen- und Einschußspannung $E_L/E_0 = -1$. (Doppelte Leuchtbildgröße.)

Linsenmitte haben; wegen der leichteren Beeinflußbarkeit der Elektronen ist hier die der Rechnung zugrundegelegte Bedingung prozentual geringer Achsenabstandsänderung besonders schlecht erfüllt.

Die Aussage, daß nur das Verhältnis E_L/E_0 maßgebend ist, läßt sich am einfachsten in folgender Weise prüfen. Wir legen zunächst an die Linse eine negative Spannung, so daß ein Bild entsteht. Dann verringern wir diese Spannung und proportional dazu durch entsprechendes Verringern der Beschleunigungsspannung die Anfangsenergie der Elektronen. Ist nur der Quotient E_L/E_0 maßgebend, so darf sich dadurch am Bild nichts ändern. Tatsächlich beobachten wir allein eine Verringerung der Bildhelligkeit und eine Verschiebung des Bildes infolge konstanter magnetischer Störfelder. Dieses Experiment können wir auch in der Form durchführen, daß wir phasengleiche Wechselspannungen in dem zur Abbildung erforder-

lichen Verhältnis E_L/E_0 anlegen. Wählen wir speziell $E_L/E_0 = -1$[1]), so ergibt sich die eigenartige Voraussage, daß wir diese elektronenoptische Anordnung mit einer einzigen Wechselspannung betreiben können, die mit dem einen Pol an die Anode, mit dem anderen Pol an Linsenmitte und Kathode zu legen ist.

Das Experiment bestätigt diese auf dem alleinigen Auftreten von Spannungsquotienten in der Brennweitenformel beruhende Voraussage durchaus. Es ist überraschend, daß selbst bei nicht vollständigem Ausgleich der magnetischen Störfelder das Leuchtschirmbild scharf erscheint, so daß auch zwischen den in Fig. 10 wiedergegebenen Gleich- und Wechselstrombildern kaum ein Unterschied zu bemerken ist.

Zusammenfassung.

1. Unter der Voraussetzung achsennaher Strahlen wird eine Näherungsformel für die Brennweite einer kurzen elektrischen Elektronenlinse abgeleitet.

2. Die erhaltene Formel zeigt, daß für die Brennweite das Verhältnis von Linsenspannung zu Voltgeschwindigkeit maßgebend ist und daß die Linse bei positiven und negativen Linsenspannungen als Sammellinse wirkt.

3. Es wird eine elektrische Einzellinse mit geeignet gewählten Elektroden angegeben und ihre Brauchbarkeit durch Abbildungen eines mit Elektronen durchleuchteten Netzes gezeigt.

4. Das Potentialfeld dieser Linse wird an einem vergrößerten Modell im elektrolytischen Topf ausgemessen und zur Berechnung der Brennweite nach der abgeleiteten Formel benutzt.

5. Eine experimentelle Bestimmung der Brennweite aus dem Linsengesetz und der erzielten Vergrößerung führt bei verschiedenen Linsenspannungen auf Kurven, die mit den theoretischen Kurven dem Charakter nach gut übereinstimmen.

6. Die von der Theorie geforderte Anwendbarkeit von Wechselspannungen zum Betrieb der Anordnung wird experimentell bewiesen.

Berlin-Reinickendorf, im November 1932.

---

[1]) Daß gerade in diesem einfachsten Falle das negative Vorzeichen auftritt, ist darin begründet, daß wir die Elektronenladung e und die Beschleunigungsspannung E_0 als positive Größen eingeführt haben, gleichzeitig aber für das Potential φ das übliche Vorzeichen beibehalten.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Zur Theorie der elektronenoptischen Linsenfehler.

Von **O. Scherzer** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1932.)

Ist der Verlauf des Potentials auf der optischen Achse einer elektrischen Elektronenlinse gegeben, so lassen sich die Linsenfehler und die Form der Elektroden berechnen.

Die vorangehende Arbeit[1]) hatte den Zweck, die Formel für die Brennweite einer besonders einfachen Linse in möglichst einfacher Form abzuleiten und zu prüfen. Diese Betrachtungen sollen zunächst auf kompliziertere Fälle verallgemeinert werden. Doch auch mit einer allgemeineren Formel für die Brennweite allein ist noch nicht viel erreicht. Wenn der Vorteil ausgenutzt werden soll, den die extrem kurze Wellenlänge der Elektronenstrahlen gegenüber den für die Abbildung kleinster Objekte störend großen Lichtwellenlängen bietet, wird die Elektronenoptik einen ähnlichen Ausbau erfahren müssen, wie er im Falle der Lichtoptik bereits vorliegt. Um die Diskussion über diesen wichtigen Punkt in Gang zu bringen, sollen anschließend einige Gedanken über die Berechnung und Beseitigung der Linsenfehler mitgeteilt werden.

Wir wollen uns dabei auf die rein elektrische Abbildung (ohne Mitwirkung eines Magnetfeldes) beschränken und voraussetzen, daß derjenige Teil des Feldes, der für den Strahlengang in Betracht kommt, keine nennenswerten Ladungen enthält. Letzteres dürfte für alle in nächster Zukunft zu bauenden Linsen gelten, denn das Einbringen von Ladungen in Form von Oberflächenladungen auf Folien oder Gittern oder in Form von Raumladungen dürfte bei dem jetzigen Stand des Experimentes kaum von Vorteil sein. Zudem lassen sich unsere Formeln, wenn es notwendig werden sollte, leicht so erweitern, daß sie auch dem Vorhandensein von Ladungen in der Strahlbahn Rechnung tragen.

Im ladungsfreien Gebiet ist das Potentialbild vollständig bestimmt durch die Potentialgleichung, den Potentialverlauf auf der Achse und die Forderung der Rotationssymmetrie. Die rechnerische Ermittlung einer guten Linse wird also in zwei Schritten vor sich gehen: Man hat zunächst heraus-

[1]) Im folgenden mit I zitiert.

zufinden, für welchen Potentialverlauf auf der Achse die Linsenfehler genügend klein werden. Es wird deshalb im ersten Teil der Arbeit eine Methode besprochen, nach der sich die Fehler einer nicht zu langen Linse berechnen lassen. Als zweiten Schritt hat man dann die zu einem solchen Potentialverlauf gehörige Elektrodenform zu ermitteln. Einige Überlegungen, durch die die Lösung dieser Aufgabe in vielen Fällen erleichtert wird, sind im zweiten Teil der Arbeit wiedergegeben.

a) Berechnung der Linsenfehler bei bekanntem Potentialverlauf auf der Achse. Ist die Symmetrieachse (z-Achse) und ihre Umgebung raumladungsfrei, so gilt in dieser Umgebung, wenn wir unter $\Phi = \Phi(z, r)$ das Potential an einem Punkt mit den Koordinaten z, r und unter $\varphi = \varphi(z)$ das Potential des diesem Punkte nächstgelegenen Achsenpunktes verstehen:

$$\Phi(z, r) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{(\nu!)^2} \varphi^{(2\nu)} \cdot \left(\frac{r}{2}\right)^{2\nu}. \tag{1}$$

Der obere Index (2ν) bedeutet 2ν-malige Differentiation nach z. Auf diese Gleichung wird man unmittelbar geführt, wenn man eine Potenzreihe nach r mit willkürlichen, von z abhängigen Koeffizienten in die Potentialgleichung $\Delta \Phi = 0$ einsetzt. Für die Bewegung eines Elektrons in einem solchen Potentialfeld gilt der Flächensatz (ψ ist der Winkel um die Achse):

$$r^2 \dot{\psi} = r_a^2 \dot{\psi}_a,$$

wobei der Index a hier wie auch bei allen später einzuführenden Größen den Anfangswert kennzeichnen soll. Die radiale Bewegungsgleichung,

$$m \ddot{r} = e \frac{\partial \Phi}{\partial r} + m r \dot{\psi}^2,$$

geht damit über in

$$v_z \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(v_z \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right) = \frac{e}{m} \sum_{1}^{\infty} \frac{(-1)^\nu \varphi^{(2\nu)}}{\nu!\,(\nu-1)!}\left(\frac{r}{2}\right)^{2\nu-1} + \frac{r_a^2 \dot{\psi}_a^2}{r}. \tag{2}$$

Zunächst soll der Verlauf achsennaher, wenig geneigter Strahlen in einer kurzen Linse in etwas allgemeinerer Form berechnet werden, als es in der vorangehenden Arbeit geschehen ist. Unter einer „kurzen" Linse wollen wir nunmehr eine Linse verstehen, bei der φ'' nur in einem kleinen Bereich von Null verschieden ist. Die Potentialverteilung möge also etwa vom Typus der in Fig. 1 dargestellten Kurven sein. Als „Linse" wollen wir dabei das Stück zwischen $z = a$ und $z = b$ bezeichnen, in dem der Potentialverlauf merklich von einer Geraden abweicht. Außerhalb dieses Stückes sind die Elektronenbahnen Parabeln. Für achsennahe, wenig

geneigte Strahlen haben wir in (2) r^2 und $r_a^2\,\dot{\varphi}_a^2$ zu streichen und $v_z = v$ zu setzen. So entsteht die Differentialgleichung

$$v\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(v\,\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right) = -\,\frac{r}{2}\,\frac{e}{m}\,\varphi'' \tag{3}$$

mit

$$v = \sqrt{v_a^2 + \frac{2e}{m}(\varphi - \varphi_a)},$$

worin v_a die Geschwindigkeit des Strahles bei $z = a$ und φ_a das Potential an dieser Stelle bedeuten[1]). Durch Integration entsteht daraus (Striche bedeuten Differentiationen nach z)

$$v\,r' - v_a\,r_a' = -\,\frac{e}{2m}\int_a^z \frac{r}{v}\,\varphi''\,\mathrm{d}z, \tag{4}$$

und durch Auflösung nach r' und nochmalige Integration:

$$r = r_a + v_a\,r_a'\int_a^z \frac{\mathrm{d}z}{v} - \frac{e}{2m}\int_a^z \frac{1}{v}\left\{\int_a^z \frac{r}{v}\,\varphi''\,\mathrm{d}z\right\}\mathrm{d}z. \tag{5}$$

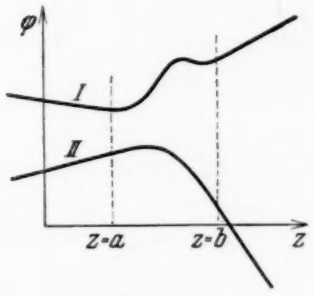


Fig. 1.
Beispiele für den Verlauf des Potentials auf der Achse einer „kurzen" Linse. I. Sammellinse. II. Zerstreuungslinse.

Da die Linse kurz sein soll, liegt es nahe, diese Gleichung durch schrittweise Approximation zu lösen. Wir setzen zunächst auf der rechten Seite von (5) für r den Achsenabstand r_0 ein, den der Strahl in der Mitte der Linse hätte, wenn die Linse nicht wirksam wäre. und erhalten so durch Ausführung der Integration einen verbesserten Wert für r, der nun von z abhängt. Diesen Wert setzen wir wieder rechts ein und fahren so fort, bis sich die aufeinanderfolgenden Näherungen nur noch wenig voneinander unterscheiden. In erster Näherung erhalten wir, wenn wir gleich einen Schritt weiter gehen und $z = b$ setzen:

$$v_b\,r_b' - v_a\,r_a' = -\,\frac{e\,r_0}{2\,m}\int_a^b \frac{1}{v}\,\varphi''\,\mathrm{d}z.$$

[1]) Gleichung (3) läßt sich auch in der Form schreiben:

$$\frac{\ddot{r}}{r} = -\,\frac{1}{2}\,\frac{\ddot{v}}{v},$$

die die Auffindung von Fällen erleichtert, in denen (3) durch Quadraturen lösbar ist. Für die Behandlung der praktisch wichtigen Fälle scheint diese Form keine Vorteile zu bieten.

Die optische Formel für eine dünne Linse, die zwei Medien mit verschiedenem Brechungsindex trennt, lautet

$$n_b r'_b - n_a r'_a = r_0 \cdot \text{Const.}$$

In dieser vollkommenen Analogie finden wir an unserem Beispiel bestätigt, was Busch[1]) allgemein gezeigt hat, nämlich daß ein beliebiges rotationssymmetrisches, singularitätenfreies elektrisches und magnetisches Feld abbildend wirkt.

Wir berechnen nun noch die Brennweite unserer Linse in zweiter Näherung. Die erste Näherung für einen Strahl, der bei $z = a$ im Abstand r_a parallel zur Achse verläuft ($r'_a = 0$), lautet nach (5)

$$r = r_a\left(1 - \int_a^z g(z)\,\mathrm{d}z\right); \qquad g(z) = \frac{e}{2mv}\int_a^z \frac{1}{v}\,\varphi''\,\mathrm{d}z. \tag{6}$$

Einsetzen dieses Ausdrucks in (4) liefert für r':

$$r' = -r_a g(z) + \frac{e r_a}{2mv}\int_a^z \frac{\varphi''\int_a^z g(z)\,\mathrm{d}z}{v}\,\mathrm{d}z.$$

Partielle Integration und Benutzung von (6) führt zu der Gleichung

$$r' = -r g(z) - \frac{r_a}{v}\int_a^z v\,g(z)^2\,\mathrm{d}z. \tag{7}$$

Für den Abstand des Brennpunktes vom Punkte b gilt somit nach Fig. 2, wenn wir, was in unserer Näherung konsequent ist, in dem ohnehin kleinen zweiten Glied von (7) nicht zwischen r_a und r_b unterscheiden:

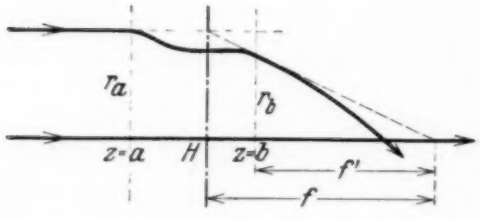


Fig. 2.
Die Bestimmungsstücke der Linse: Brennweite f und Hauptpunkt H.

$$\frac{1}{f'} = -\frac{r'_b}{r_b} = g(b) + \frac{1}{v_b}\int_a^b v\,g(z)^2\,\mathrm{d}z. \tag{8}$$

Für die in üblicher Weise definierte Brennweite f unserer Linse gilt nach (6) und (7)

$$\frac{1}{f} = -\frac{r'_b}{r_a} = g(b) - g(b)\int_a^b g(z)\,\mathrm{d}z + \frac{1}{v_b}\int_a^b v\,g(z)^2\,\mathrm{d}z. \tag{9}$$

[1]) H. Busch, Ann. d. Phys. **81**, 974, 1926; Arch. f. Elektrot. **18**, 583, 1927.

Durch f und f' ist aber auch der Ort des zu dieser Brennweite gehörigen Hauptpunktes der Linse festgelegt. Er befindet sich im Abstand $f - f'$ links vom Punkte b. Vielleicht ist es nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß $\partial f/\partial a$ und $\partial f/\partial b$ verschwinden, wenn φ_a'', φ_b'' und φ_a' gleich Null sind.

Der erste Ausdruck auf der rechten Seite von (8) und (9) ist identisch mit Gleichung (4) in I. Die folgenden Glieder bedeuten eine erste Korrektion. Man erkennt durch einen Vergleich mit Fig. 9 in I, daß zum mindesten bei f' die Korrektion im richtigen Sinne erfolgt. Wo es zweckmäßig ist, kann man natürlich auch jetzt noch in $g(z)$, Gleichung (6), partiell integrieren; dabei ist nur zu beachten, daß im Gegensatz zu I hier die Beiträge der Grenzen nicht mehr verschwinden.

Wir wollen die Korrektion in einem Spezialfall genauer ausrechnen. Wir setzen $\varphi_a' = \varphi_b' = 0$ und beschränken uns ferner auf den Grenzfall $e\varphi \ll m v_a^2$. Es gilt dann nach Gleichung (6):

$$g(z) = \frac{e\varphi'}{2mv^2} + \frac{e}{2m^2 v_a^4} \int_a^z \varphi'^2 \, \mathrm{d}z$$

und nach (8) und (9)

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f'} = \frac{3e^2}{4m^2 v_a^4} \int_a^b \varphi'^2 \, \mathrm{d}z. \tag{9a}$$

Die Fortsetzung unseres Verfahrens würde nur noch Glieder hinzufügen, die wegen der Voraussetzung $e\varphi \ll m v_a^2$ gegen das angeschriebene zu streichen sind. Die Wirkung der Korrektion besteht in diesem Falle in einer Reduktion der Brennweite auf zwei Drittel des Wertes, den man unter der Voraussetzung ableitet, daß der Strahl beim Durchgang durch die Linse seinen Achsenabstand nur unmerklich ändert. Daß die Korrektion hier so groß ausgefallen ist, liegt an unserer Annahme $\varphi_a' = \varphi_b'$, die das Verschwinden der in φ linearen Glieder zur Folge hat. Wenn φ_a' und φ_b' voneinander verschieden sind, dürfte die Korrektion prozentual viel kleiner werden. Im Grenzfall $e\varphi \ll m v_a^2$ ist sie dann überhaupt zu vernachlässigen, und es gilt[1])

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f'} = \frac{e(\varphi_b' - \varphi_a')}{2mv_a^2}. \tag{9b}$$

[1]) Eine von C. J. Davisson u. C. J. Calbick angegebene Formel für die Brechkraft einer Lochblende (Phys. Rev. **38**, 585, 1931) unterscheidet sich hiervon um einen Faktor 2. Die dort angegebene Formel ist richtig für Zylinderlinsen (Platte mit Spalt). — Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen haben Davisson und Calbick ihre Formel korrigiert (Phys. Rev. **42**, 580, 1932).

Mit der Bestimmung des Verlaufs achsennaher Strahlen ist, wie schon in I festgestellt wurde, auch die Frage nach dem Wert der chromatischen Aberration entschieden. Beispielsweise erhält man aus (9a) für den Spezialfall $\varphi_a' = \varphi_b' = 0$, $e\varphi \ll m v_a^2$:

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}v_a} = 4\frac{f}{v_a}.$$

Man erkennt daraus, daß die chromatische Aberration bei einer solchen Linse der Brennweite proportional ist, so daß es unmöglich ist, chromatisch korrigierte kurze Linsen mit kleiner Linsenspannung und beiderseits verschwindender Feldstärke herzustellen. Dies ist ein schwerwiegender Nachteil der Elektronenoptik, der sich auch durch Vergrößerung der Linsenspannung und Zuschaltung eines Magnetfeldes nicht beseitigen läßt und der sich besonders dann auswirken wird, wenn man an die Abbildung von Nichtselbstleuchtern (z. B. Folien) herangehen will, deren Durchstrahlung einen ungleichmäßigen Energieverlust bedingt.

Interessieren wir uns nicht nur für den Verlauf der achsennahen Strahlen, sondern etwa für die Bildfeldwölbung oder die sphärische Aberration, so haben wir unser Näherungsverfahren nicht auf (3), sondern auf (2) anzuwenden. v_z ist dabei als Funktion von z, r, r' aufzufassen, denn es gilt ja nach Energie- und Flächensatz:

$$v_z = \sqrt{\frac{1}{1+r'^2}\left(v_a^2 + \frac{2e}{m}\Phi(z,r) - \frac{2e}{m}\Phi(a,r_a) - \frac{r_a^4\,\dot{\psi}_a}{r^2}\right)}. \tag{10}$$

Zur Lösung des Problems wird man wieder durch zwei Integrationen nach dem auf der linken Seite von (2) stehenden r auflösen. Wir wollen das Resultat nicht explizit anschreiben, sondern es nur durch

$$r = r_a + \int_a^z G(z,r,r')\,\mathrm{d}z \tag{11}$$

andeuten. Der Gang der Rechnung ist genau derselbe wie vorhin. Man setzt für r auf der rechten Seite zunächst einen angenäherten konstanten Wert ein, findet aus (11) r als Funktion von z, setzt dies wieder rechts ein und erhält immer bessere Werte für r. Es ist zweckmäßig, bei Berechnung der ersten Näherung Glieder mit r^2, r'^2, r_a^2 zu streichen und diese Größen erst in den höheren Näherungen einzuführen. Als Beispiel wollen wir wieder den Schnittpunkt von ursprünglich achsenparallelen Strahlen in zweiter

Näherung ausrechnen. Die erste Näherung ist wieder durch (6) gegeben. Für die zweite Näherung erhält die rechte Seite von (2) die Form

$$-\frac{e}{2m}\varphi''\, r_a\Big(1-\int_a^z g(z)\,\mathrm{d}z\Big)+\frac{e}{16m}\varphi^{(4)}\cdot r_a^3.$$

Im zweiten Glied, das ja wegen der Kleinheit von r_a selbst sehr klein wird, durften wir für r die nullte Näherung r_a benutzen. Auf der linken Seite von (2) ersetzen wir v_z durch die Entwicklung von (10):

$$v_z=\sqrt{v_a^2+\frac{2e}{m}(\varphi-\varphi_a)}\left(1-\frac{r_a^2}{8}\,\frac{\varphi''-\varphi_a''}{\varphi-\varphi_a+\dfrac{m}{2e}v_a^2}\right).$$

So entsteht nach einigem Rechnen bei konsequenter Vernachlässigung von kleinen Größen höherer Ordnung und gelegentlicher partieller Integration:

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{f'}=-\frac{r_b'}{r_b}&=g(b)+\frac{1}{v_b}\int_a^b v\,g(z)^2\,\mathrm{d}z\\&\quad+\frac{e\,r_a^2}{16mv_b}\int_a^b\Big(\frac{2e\,\varphi''^2}{mv^3}-\frac{\varphi''''}{v}\Big)\,\mathrm{d}z\end{aligned}\right\}\tag{12}$$

mit den Abkürzungen:

$$v=\sqrt{v_a^2+\frac{2e}{m}(\varphi-\varphi_a)},\qquad g(z)=\frac{e}{2mv}\int_a^z\frac{\varphi''}{v}\,\mathrm{d}z.$$

Die erste Zeile von (12) ist identisch mit der rechten Seite von (8), die zweite gibt die Verschiebung des Brennpunktes bei Veränderung des Achsenabstandes r_a, also ein Maß für die sphärische Aberration. Die Annahme $\varphi_a'=\varphi_b'=0$, $e\varphi\ll mv_a^2$ führt (12) über in die einfache Gestalt

$$\frac{1}{f'}=\frac{3e^2}{4m^2v_a^2}\Big\{\int_a^b\varphi'^2\,\mathrm{d}z+\Big(\frac{r_a}{2}\Big)^2\int_a^b\varphi''^2\,\mathrm{d}z\Big\},\tag{12a}$$

aus der man entnimmt, daß genau wie bei einer dünnen optischen Linse der „Brennpunkt" mit Vergrößerung des Achsenabstandes der Strahlen auf die Linse zurückt.

Ganz analog lassen sich die anderen Linsenfehler berechnen. Das hier angewandte Verfahren konvergiert noch bei beliebig langen Linsen, da der

physikalische Sinn der höheren Näherungen ja einfach der ist, daß man den Strahlenverlauf, vom Punkte a ausgehend, allmählich durch die ganze Linse hindurch korrigiert. In zweiter Näherung führt es jedoch nur dann schon zu brauchbaren Resultaten, wenn die Linse sehr kurz ist und v nirgends klein gegen v_a wird[1]). Bei mäßig langen Linsen läßt sich die Konvergenz dadurch verbessern, daß man als nullte Näherung für r nicht eine Konstante, sondern gleich den mutmaßlichen Verlauf des Strahles einsetzt.

Die bei der Auswertung der Brennweitenformel in I gemachte Feststellung, daß eine proportionale Veränderung der Anfangsenergie und der Potentialwerte die Abbildung unverändert läßt, überträgt sich auf alle höheren Näherungen, da es sich dabei um eine allgemeine Eigenschaft der Bewegung des Massenpunktes im Potentialfeld handelt.

b) Berechnung der Elektrodenform aus dem Potentialverlauf auf der Achse. Hat man sich durch Abschätzung der Linsenfehler überzeugt, daß bei Zugrundelegung einer bestimmten Funktion $\varphi = \varphi(z)$ der Strahlengang den an ihn gestellten Anforderungen entspricht, so entsteht die Frage, wie sich das zugehörige Potentialbild realisieren läßt. Wäre unsere z-Achse die Symmetrieachse eines ebenen Problems, so wäre diese Frage sehr leicht zu beantworten. Das Potential in einem beliebigen Punkte mit dem Achsenabstand y wäre gegeben durch

$$\Phi(z, y) = \tfrac{1}{2}\{\varphi(z + iy) + \varphi(z - iy)\} = \mathfrak{Re}\{\varphi(z + iy)\}. \quad (13)$$

Aus dieser Gleichung ließe sich leicht das gesamte Potentialfeld berechnen. Man hätte nun nur einige Flächen konstanten Potentials, die der Achse nicht zu nahe kommen, auszuwählen, aus Metall nachzubilden und auf das zugehörige Potential aufzuladen und würde in den meisten Fällen schon mit wenigen verschiedenen Potentialen den gewünschten Potentialverlauf in guter Annäherung erhalten. Ganz ähnlich können wir im rotationssymmetrischen Falle vorgehen, wenn es gelingt, (1) in eine etwas einfachere Form zu bringen, aus der vor allem die Summe, die durchaus nicht im ganzen Raume zu konvergieren braucht, verschwunden ist. Eine solche Form ist, wie wir gleich zeigen werden,

$$\Phi(z, r) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \varphi(z + ir\sin\alpha)\,\mathrm{d}\alpha = \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi/2} \mathfrak{Re}\{\varphi(z + ir\sin\alpha)\}\,\mathrm{d}\alpha. \quad (14)$$

[1]) Mathematisch läßt sich das Verfahren als Entwicklung nach $\frac{e|\varphi - \varphi_a|}{m v_a^2}$ deuten. Der Fehler der n-ten Näherung verschwindet mindestens mit der $(n+1)$-ten Potenz des innerhalb der Linse auftretenden Maximalwertes dieser Größe.

Zum Beweis setzen wir in (1) nach dem Cauchyschen Integralsatz

$$\varphi^{(2\nu)} = \frac{(2\nu)!}{2\pi i}\int \frac{\varphi(u)}{(u-z)^{2\nu+1}}\,\mathrm{d}u.$$

Der Integrationsweg soll den Punkt $u = z$ auf einem so kleinen Kreis umlaufen, daß er keine der Singularitäten von φ in sich schließt. Der Kreisradius kann dabei stets als endlich vorausgesetzt werden, da die Singularitäten von φ in dem optisch verwendeten Teil des Feldes alle einen endlichen Abstand von der reellen Achse haben müssen, wenn nicht die höheren Glieder der Reihe (1) eine saubere Abbildung unmöglich machen sollen. Nun nehmen wir das Integralzeichen vor die Summe. Dies ist gestattet, wenn r kleiner ist als der Radius des Integrationsweges, denn dann konvergiert auch die Summe hinter dem Integral. Das Endresultat gilt wegen der analytischen Fortsetzbarkeit auch für größere Werte von r. Die Summe läßt sich nach dem binomischen Lehrsatz für $\left(1+\frac{r^2}{(u-z)^2}\right)^{-1/2}$ ausführen und wir erhalten

$$\Phi(z,r) = \frac{1}{2\pi i}\int \frac{\varphi(u)}{\sqrt{r^2+(u-z)^2}}\,\mathrm{d}u. \tag{15}$$

Die Form des Nenners legt es nahe, den Integrationsweg auf die zweimal durchlaufene Gerade zwischen $u = z + ir$ und $u = z - ir$ zusammenzuziehen und die Substitution $u = z + ir\sin\alpha$ einzuführen. Dadurch entsteht aber unmittelbar unser Ausdruck (14). Das darin vorkommende Integral ist in den meisten Fällen leicht mit dem Planimeter auszuwerten. Wir sehen ferner aus (15), daß Φ nur dort singulär ist, wo $\varphi(z+ir)$ nicht mehr analytisch ist; denn für alle anderen Werte von z und r läßt sich der Integrationsweg in der u-Ebene so deformieren, daß er nur reguläre Punkte enthält. D. h. also, die Singularitäten unserer Potentialfunktion liegen genau dort, wo sie auch im Falle des ebenen Problems, Gleichung (13), gelegen wären. Durch diese Regel wird die überschlagsweise Beurteilung eines Potentialverlaufs vereinfacht. Gleichung (15) gestattet in vielen Fällen eine Darstellung von Φ durch eine für große Achsenabstände brauchbare halbkonvergente Entwicklung. Die Diskussion des dabei anzuwendenden Verfahrens macht jedoch sehr spezielle Annahmen über die Funktion $\varphi(z)$ notwendig, so daß es geraten scheint, diesen Punkt solange zurückzustellen, bis Klarheit darüber besteht, welche Funktion φ die günstigste Abbildung ergibt.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Brennweite einer kurzen Linse in zweiter Näherung angegeben.

2. Es wird eine Methode angegeben, nach der sich die Linsenfehler berechnen lassen. Als Beispiel wird die sphärische Aberration achsenparallel einfallender Strahlen behandelt.

3. Um die Auffindung günstiger Elektrodenformen zu erleichtern, wird folgender Zusammenhang abgeleitet: Ist das Potential auf einem ladungsfreien Stück der Linsenachse in seiner Abhängigkeit von z gegeben durch $\varphi = \varphi(z)$, so bestimmt sich das Potential im ganzen übrigen Raum, soweit er von diesem Stück der Achse aus ohne Überschreitung von Ladungen erreichbar ist, zu

$$\Phi(z, r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \varphi(z + ir \sin\alpha)\, \mathrm{d}\alpha.$$

Berlin-Reinickendorf, im November 1932.

Zur Theorie der Supraleitfähigkeit II.

Von **R. de L. Kronig** in Groningen.

(Eingegangen am 16. November 1932.)

Der Einwand, daß der in Teil I beschriebene Mechanismus für die Elektronenbewegung in Metallen wegen der zu überwindenden großen Potentialberge gar keinen elektrischen Strom liefern kann, wird an Hand eines Modells für ein eindimensionales Elektronengitter als nicht stichhaltig erwiesen, wenn gewisse Bedingungen erfüllt sind, während er für ein dreidimensionales Elektronengitter berechtigt ist. Dies führt dazu, die Supraleitung der translatorischen Verschiebung linearer Elektronenketten zuzuschreiben und nicht der eines räumlichen Komplexes von Elektronen, wie in Teil I angenommen wurde. Die erwähnten Bedingungen dürften es verständlich machen, warum nur Elemente mit kleinem Atomvolumen und mehreren äußeren Elektronen als Supraleiter fungieren können.

Einleitung. Wie in einer früheren Arbeit[1]) gezeigt wurde, scheint es möglich, die Tatsache der Supraleitung zu begreifen, wenn man sich einer geeigneten Vorstellung über den Mechanismus der Elektronenbewegung in Metallen bedient. Das Wesentliche in jener Betrachtung war, daß als Ausgangspunkt die Metallionen durch eine Verteilung ihrer positiven Ladung mit konstanter räumlicher Dichte ersetzt wurden, die Berücksichtigung jedweder Struktur des Ionengitters also zunächst unterblieb. Unter diesen Umständen bilden die Leitungselektronen zufolge der elektrostatischen Wechselwirkungskräfte ein eigenes Gitter, das Elektronengitter. Seine Eigenschwingungen haben wegen der Kleinheit der Elektronenmasse Frequenzen, die einige hundertmal so groß sind wie die Frequenzen der Eigenschwingungen gleicher Wellenlänge in Ionengittern, und unter Beachtung des Wertes von kT (k = Boltzmannsche Konstante, T = absolute Temperatur) im Gebiete der Supraleitung ergab sich, daß in Raumgebieten mit linearen Abmessungen von der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-4} cm überhaupt keine Schwingungen des Elektronengitters thermisch angeregt sind, so daß sich dasselbe im wesentlichen wie starr verhält. Ersetzt man die gleichmäßige Verteilung der positiven Ladung durch eine der Struktur des Ionengitters entsprechende räumlich periodische Verteilung, so sollte die Abwesenheit eines elektrischen Widerstandes bei endlichen Temperaturen, d. h. die Unmöglichkeit, Translationsenergie des Elektronengitters durch Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen des Ionengitters

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **78**, 744, 1932; im folgenden als Teil I zitiert.

zu dissipieren, darauf beruhen, daß die Störungsfunktion, bedingt durch die Anwesenheit solcher Gitterschwingungen, sich wegmittelt, wenn man sie über das ganze Elektronengitter summiert.

Daß die Störungsfunktion diese Eigenschaft hat, wurde in Teil I ausführlicher erläutert. Dagegen fehlte dort der Nachweis, daß beim absoluten Nullpunkt das Elektronengitter überhaupt translatorisch durch das Ionengitter verschoben werden kann, wenn man letzteres nicht wie anfänglich vollkommen verschmiert. Auf den ersten Blick möchte man an der Möglichkeit einer solchen Verschiebbarkeit in der Tat ernstlich zweifeln. Haben nämlich das Elektronen- und das Ionengitter parallele Achsen und gleiche oder kommensurable Gitterkonstanten, wie man doch wohl wegen der einfachen zahlenmäßigen Verhältnisse und der Anwesenheit von bindenden Kräften zwischen Leitungselektronen und Ionen erwarten muß, und wird das Elektronengitter als ein System von starr miteinander verbundenen Punktladungen aufgefaßt, so sind bei einer gegenseitigen Translation beider Gitter Potentialberge zu überwinden, welche der Größenordnung nach N-mal so hoch sind wie die Potentialberge, denen man bei der Bewegung eines einzelnen Elektrons durch das Ionengitter begegnet (N = Zahl der Elektronen in dem zu verschiebenden Gitter). Da die Wahrscheinlichkeit für die Durchquerung eines Potentialberges wellenmechanisch etwa exponentiell mit seiner Höhe abnimmt, kommt man auf Grund dieser Überlegung zu dem Schluß, daß schon für ziemlich kleine Werte von N praktisch kein Strom mehr fließen kann. Die Tatsache, daß in den nur aus Ionen bestehenden Salzen, wie z. B. NaCl, im festen Zustand das Gitter der negativen Ionen nicht durch das Gitter der positiven Ionen gezogen und das Salz auf diese Weise elektrolytisch zerlegt werden kann, während im geschmolzenen Zustand elektrolytische Leitung sehr wohl auftritt, wird man geneigt sein, als eine direkte experimentelle Bestätigung des oben gezogenen Schlusses zu betrachten[1]).

Wie wir im folgenden an einem Modell zeigen wollen, das alle wesentlichen Züge unserer Vorstellungsweise in sich verkörpert, tritt für ein eindimensionales Elektronengitter bei richtiger Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungen die genannte Schwierigkeit nicht auf. Ein dreidimensionales Elektronengitter dagegen ist in der Tat gegenüber dem

[1]) Die Herren Bohr und Bloch haben gelegentlich einer Diskussion über die vorgeschlagene Deutung der Supraleitung die soeben erörterte Schwierigkeit mit Nachdruck betont und so zu den folgenden Untersuchungen den Anlaß gegeben. Hierfür, sowie für verschiedene andere Hinweise bin ich ihnen zu großem Dank verpflichtet.

Ionengitter als Ganzes unverschiebbar, so daß die Supraleitung wohl auf der Translation linearer Elektronenketten im Metall beruhen muß. Die Verschiebbarkeit im eindimensionalen Fall ergibt sich allerdings nur unter gewissen Bedingungen, die zu einem Verständnis der Tatsache führen dürften, daß die Metalle, bei denen bisher Supraleitfähigkeit festgestellt ist, sämtlich kleine Atomvolumina und mehrere äußere Elektronen haben.

§ 1. Das Modell und seine Eigenschwingungen. Wir betrachten $2N$ Massenpunkte mit Masse m, die sich auf einem Kreise bewegen können. Wir setzen voraus, daß es eine Gleichgewichtskonfiguration dieser Massenpunkte gibt, in der die Abstände aller Nachbarn, entlang dem Kreise gemessen, denselben Wert a haben. Die Verschiebung des j-ten Massenpunktes aus seiner Gleichgewichtslage, ebenfalls entlang dem Kreise gemessen, möge x_j heißen. Dabei läuft der Index j, wie auch stets im folgenden, von 1 bis $2N$. Für die kinetische Energie des Gesamtsystems haben wir dann

$$T = \frac{m}{2} \sum_j \dot{x}_j^2.$$

Für die potentielle Energie wollen wir zunächst annehmen, daß sie in der Form

$$V = \frac{b^2}{2} \sum_j (x_j - x_{j-1})^2 \tag{1}$$

geschrieben werden kann, worin x_0 mit x_{2N} zu identifizieren ist. Dies bedeutet, daß nur benachbarte Massenpunkte Kräfte aufeinander ausüben, etwa so, als ob sie durch elastische Federn verbunden wären. Wie man sieht, ist unser System das eindimensionale Analogon des Elektronengitters in der positiven Ladungsverteilung mit räumlich konstanter Dichte, indem es als Ganzes ohne Energieaufwand entlang dem Kreise verschoben werden kann.

Wir führen statt der x Normalkoordinaten η und ζ durch die folgenden Gleichungen ein:

$$x_j = \eta_0 + \sqrt{2} \sum_{k=1}^{N-1} \left(\cos \frac{\pi k j}{N}\right) \eta_k + (-1)^j \eta_N + \sqrt{2} \sum_{k=1}^{N-1} \left(\sin \frac{\pi k j}{N}\right) \zeta_k. \tag{2}$$

Die Koordinate η_0 entspricht einer Verschiebung aller Massenpunkte entlang dem Kreise um denselben Betrag. Die übrigen Koordinaten stellen die eigentlichen Normalschwingungen unseres eindimensionalen Punktgitters dar, und zwar die langwelligen für kleine Werte von k, die kurzwelligen für große Werte von k. η_N ist insbesondere der Schwingung mit der

minimalen Wellenlänge $2a$ zugeordnet. Drückt man T und V in den neuen Koordinaten aus, so erhält man

$$T = N m \left(\sum_{k=0}^{N} \dot{\eta}_k^2 + \sum_{k=1}^{N-1} \dot{\zeta}_k^2 \right),$$

$$V = 2 N b^2 \left[\sum_{k=1}^{N} \left(1 - \cos \frac{\pi k}{N}\right) \eta_k^2 + \sum_{k=1}^{N-1} \left(1 - \cos \frac{\pi k}{N}\right) \zeta_k^2 \right].$$

Wie es sein muß, kommt η_0 in V nicht vor.

Die Schrödingersche Wellengleichung, die zu diesen Ausdrücken für T und V gehört, ist sofort separierbar, d. h. durch eine Wellenfunktion von der Form

$$\Phi = \varphi_0(\eta_0)\, \varphi_1(\eta_1) \cdots \varphi_N(\eta_N)\, \psi_1(\zeta_1) \cdots \psi_{N-1}(\zeta_{N-1})$$

zu befriedigen. Die Funktionen φ und ψ müssen dabei Eigenfunktionen der folgenden Differentialgleichungen sein:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{h^2}{16\pi^2 N m} \frac{d^2\varphi_0}{d\eta_0^2} + u_0 \varphi_0 = 0, \\ &\frac{h^2}{16\pi^2 N m} \frac{d^2\varphi_k}{d\eta_k^2} + \left[u_k - 2Nb^2\left(1 - \cos\frac{\pi k}{N}\right)\eta_k^2 \right]\varphi_k = 0,\ k = 1, \ldots N, \\ &\frac{h^2}{16\pi^2 N m} \frac{d^2\psi_k}{d\zeta_k^2} + \left[v_k - 2Nb^2\left(1 - \cos\frac{\pi k}{N}\right)\zeta_k^2 \right]\psi_k = 0,\ k = 1, \ldots N-1, \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

wo die u_k und v_k die Eigenwerte bedeuten. Die Gleichung für φ_0 hat die Lösungen

$$e^{i\pi l \eta_0 / Na}, \qquad l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \quad (4)$$

Sie entsprechen der gemeinsamen Verschiebung aller Massenpunkte entlang dem Kreise. Die Differentialgleichungen für die übrigen φ und die ψ haben die Form der Wellengleichung eines linearen harmonischen Oszillators. Ihre Lösungen sind die Hermiteschen Orthogonalfunktionen

$$\left.\begin{aligned} &e^{-\frac{1}{2}y_k^2} H_n(y_k),\ k = 1, 2, \ldots N, \\ &e^{-\frac{1}{2}z_k^2} H_n(z_k),\ k = 1, 2, \ldots N-1, \end{aligned}\right\} \ n = 0, 1, 2, \ldots, \quad (5)$$

wo wir unter den H die Hermiteschen Polynome

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n e^{-x^2}}{dx^n}$$

verstehen, während y_k und z_k durch

$$y_k = \frac{\eta_k}{\delta_k},\ k = 1, 2, \ldots N; \quad z_k = \frac{\zeta_k}{\delta_k},\ k = 1, 2, \ldots N-1, \quad (6)$$

mit der Abkürzung

$$\delta_k^2 = \frac{h}{4\pi N b \sqrt{2m\left(1 - \cos\frac{\pi k}{N}\right)}}, \quad k = 1, 2, \ldots N,$$

gegeben sind. Im Grenzfall unendlich großer N wird δ_k^2 insbesondere

$$\delta_k^2 = \frac{h}{4\pi^2 b \sqrt{m}} \cdot \frac{1}{k}. \tag{7}$$

§ 2. Einführung der „Ionengitterstruktur". Wir wollen jetzt annehmen, daß auf jeden Massenpunkt j außer den von den Nachbarpunkten ausgehenden Kräften noch Kräfte wirken, die vermittelst eines für alle Massenpunkte gleichen, entlang dem Kreise festen periodischen Potentials $U(X)$ mit der Periode a beschrieben werden können. Unter X verstehen wir dabei den entlang dem Kreise gemessenen Abstand, und zwar von demselben Punkt aus gerechnet wie die Verschiebung x_{2N} des Massenpunktes $j = 2N$. Dann gilt für den Massenpunkt j

$$X_j = ja + x_j, \tag{8}$$

wo x_j die alte Bedeutung hat. Unser eindimensionales Modell ist jetzt analog mit dem Elektronengitter in einer positiven Ladungsverteilung, deren Dichte entsprechend der Ionengitterstruktur periodisch in den Raumkoordinaten ist. Wir wollen der Einfachheit halber noch voraussetzen, daß $U(X)$ in bezug auf einen Punkt des Kreises symmetrisch ist, und dürfen ohne Verlust von Allgemeinheit diesen Punkt mit dem Punkt $X = 0$ identifizieren. Entwicklung von $U(X)$ in eine Fouriersche Reihe ergibt

$$U(X) = \sum_{r=1}^{\infty} A_r \cos\frac{2\pi r X}{a},$$

wobei man einen konstanten Term in U durch geeignete Wahl des Nullpunktes der Energie beseitigt denken kann. Für jeden Massenpunkt j ist dann nach (8) die durch das „Ionengitter" bedingte zusätzliche potentielle Energie

$$U(X_j) = U(ja + x_j) = \sum_{r=1}^{\infty} A_r \cos\frac{2\pi r x_j}{a}. \tag{9}$$

Die gesamte Wechselwirkungsenergie mit dem „Ionengitter"

$$V' = \sum_j U(X_j) \tag{10}$$

wollen wir nun als Störungsfunktion des in § 1 behandelten ungestörten Systems ansetzen. Es gilt dann, die Matrixelemente dieser Störungs-

funktion zu berechnen. Wir betrachten zunächst die Matrixelemente zwischen solchen Zuständen des Gesamtsystems, für die sämtliche eigentliche Gitterschwingungen unangeregt sind. Der nicht von η_0 abhängige Teil der zugehörigen Eigenfunktionen ist dann für beide Zustände gleich und zwar nach (5) gegeben durch

$$\Psi = e^{-\frac{1}{2}(y_1^2 + \cdots y_N^2 + z_1^2 + \cdots z_{N-1}^2)}.$$

Da sich die Störungsfunktion nach (10) additiv aus Gliedern zusammensetzt, die sich je auf einen Massenpunkt j beziehen, und diese nach (9) wiederum additiv aus Kosinustermen, genügt es, die letzteren einzeln zu betrachten. Um das Matrixelement eines solchen Kosinusterms zu erhalten, multiplizieren wir ihn zunächst mit dem Quadrat der normierten Wellenfunktion Ψ, integrieren über $y_1, \ldots z_{N-1}$ und finden so

$$I_{rj} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} A_r \cos\frac{2\pi r x_j}{a} e^{-(y_1^2 + \cdots z_{N-1}^2)} d y_1 \ldots d z_{N-1}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(y_1^2 + \cdots z_{N-1}^2)} d y_1 \ldots d z_{N-1}}. \tag{11}$$

Unter Berücksichtigung von (2) und (6) wird

$$\cos\frac{2\pi r x_j}{a} = \cos\frac{2\pi r}{a}\Big[\eta_0 + \sqrt{2}\sum_{k=1}^{N-1}\Big(\cos\frac{\pi k j}{N}\Big)\delta_k y_k + (-1)^j \delta_N y_N + \sqrt{2}\sum_{k=1}^{N-1}\Big(\sin\frac{\pi k j}{N}\Big)\delta_k z_k$$

Im Raume der $y_1, \ldots z_{N-1}$ führen wir nun eine Drehung des Achsenkreuzes aus, und zwar so, daß eine der neuen Koordinaten $\bar{y}_1$ senkrecht auf den durch

$$\sqrt{2}\sum_{k=1}^{N-1}\Big(\cos\frac{\pi k j}{N}\Big)\delta_k y_k + (-1)^j \delta_N y_N + \sqrt{2}\sum_{k=1}^{N-1}\Big(\sin\frac{\pi k j}{N}\Big)\delta_k z_k = \text{const.}$$

definierten Ebenen steht. Der Ausdruck (11) geht dann über in

$$I_{rj} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} A_r \cos\frac{2\pi r}{a}(\eta_0 + \varepsilon \bar{y}_1) e^{-(\bar{y}_1^2 + \cdots \bar{z}_{N-1}^2)} d \bar{y}_1 \ldots d \bar{z}_{N-1}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\bar{y}_1^2 + \cdots \bar{z}_{N-1}^2)} d \bar{y}_1 \ldots d \bar{z}_{N-1}},$$

oder schließlich, nach der Integration im Zähler über $\bar{y}_2, \ldots \bar{z}_{N-1}$, im Nenner über $\bar{y}_1, \ldots \bar{z}_{N-1}$, in

$$I_{rj} = \frac{A_r}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \cos \frac{2\pi r}{a} (\eta_0 + \varepsilon \bar{y}_1)\, e^{-\bar{y}_1^2}\, d\bar{y}_1,$$

wobei

$$\varepsilon^2 = 2 \sum_{k=1}^{N-1} \delta_k^2 + \delta_N^2 \tag{12}$$

ist. Führt man die letzte Integration aus, so wird

$$I_{rj} = A_r e^{-\left(\frac{2\pi r}{a}\right)^2 \varepsilon^2} \cos \frac{2\pi r \eta_0}{a}.$$

Dieser Ausdruck ist noch mit $\varphi_0 \varphi_0'^*$ zu multiplizieren und über η_0 zu integrieren. Dabei sind die φ_0 die noch zu normierenden Wellenfunktionen (4) in den beiden Zuständen, deren gegenseitige Störung wir zu bestimmen wünschen; der Stern bedeutet die konjugiert komplexe Funktion. So wird das gesuchte Matrixelement des betrachteten Kosinusterms r für den Massenpunkt j

$$J_{rj}(l, l') = \frac{1}{2Na} \int_0^{2Na} I_{rj} e^{i\pi(l-l')\eta_0/Na}\, d\eta_0.$$

Dies verschwindet, außer wenn

$$l' = l \pm 2Nr$$

ist. In letzterem Fall wird

$$J_{rj}(l,\ l \pm 2Nr) = \tfrac{1}{2} A_r e^{-\left(\frac{2\pi r}{a}\right)^2 \varepsilon^2}. \tag{13}$$

Der Kosinusterm r in der Entwicklung (9) trägt also für alle Massenpunkte j zusammen die zwei Matrixelemente

$$K_r(l,\ l \pm 2Nr) = NA_r e^{-\left(\frac{2\pi r}{a}\right) \varepsilon^2}$$

zur Störung bei, wenn wir uns wie bisher auf nicht angeregte Zustände der Elektronengitterschwingungen beschränken.

Wir wollen nun untersuchen, wie sich die Matrixelemente K verhalten, wenn N größer und größer wird. Unter Benutzung des Ausdrucks (7) für δ_k^2 sieht man aus (12), daß ε^2 wie $\log N$ unendlich wird:

$$\varepsilon^2 \to \frac{h}{2\pi^2 b \sqrt{m}} (\log N + \log \gamma),$$

wo $\log \gamma = 0{,}577$ die Eulersche Konstante bedeutet. Für K gilt asymptotisch im Falle großer N:

$$K_r\,(l,\, l \pm 2Nr) = \frac{A_r}{(\gamma N)^{\frac{2r^2h}{a^2 b \sqrt{m}} - 1}}. \tag{14}$$

Ob die K mit wachsendem N unendlich werden, endlich bleiben oder gar nach Null streben, hängt hiernach von dem Wert der Größe

$$\omega = \frac{2h}{a^2 b \sqrt{m}}$$

ab.

Es gilt jetzt, festzustellen, unter welchen Umständen mit zunehmendem N das „Elektronengitter" noch als Ganzes durch das „Ionengitter" verschiebbar bleibt. Aus der ersten Gleichung (3) folgt durch Einsetzen des Ausdrucks (4) für φ_0, daß die der Verschiebung entsprechende Energie beim ungestörten System gegeben ist durch

$$u_0 = \frac{h^2 l^2}{16 N^3 m a^2}, \qquad l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{15}$$

Für größer werdendes N rücken diese Energiewerte dichter und dichter zusammen, um schließlich ein kontinuierliches Band zu bilden, ähnlich wie dies die Energiewerte eines einzelnen freien Elektrons tun. Wenn die Matrixelemente $K\,(l,\, l \pm 2Nr)$ genügend klein sind, äußert sich ihre Anwesenheit dadurch, daß in der Umgebung der Stellen $l = Nr$, d. h. nach (15) der Energiewerte $h^2r^2/16\,Nma^2$, im Energiespektrum verbotene Intervalle von der Breite $K\,(Nr, -Nr)$ auftreten. Diese Erscheinung ist ganz dieselbe wie bei einem einzelnen Elektron in einem periodischen Potentialfeld, wo sie von Brillouin[1]) eingehend behandelt worden ist. Zwischen den verbotenen Intervallen bleiben erlaubte Intervalle endlicher Breite übrig, und den darin gelegenen Energiewerten entspricht im allgemeinen eine Verschiebung des „Elektronengitters" entlang dem Kreise, d. h. ein Strom. Werden die Matrixelemente K teilweise oder alle groß gegenüber den Abständen der kritischen Energiewerte, so schrumpfen die erlaubten Intervalle immer mehr zusammen, um schließlich in diskrete Energiewerte überzugehen, wenn das Verhältnis von K zu den genannten Abständen unendlich wird. Da solchen scharfen Energieniveaus kein Strom mehr entspricht, ist es

[1]) L. Brillouin, Journ. de phys. **1**, 377, 1930; siehe für ein spezielles Beispiel, das sich in allen Einzelheiten vom Grenzfall loser Bindung (niedriger Potentialberge) bis zum Grenzfall fester Bindung (hoher Potentialberge) durchrechnen läßt, R. de L. Kronig u. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 499, 1931.

offenbar notwendig, daß die Matrixelemente K ebenso wie die kritischen Energiewerte mindestens wie $1/N$ abnehmen. Nehmen sie schneller ab, so wird der Einfluß der „Ionengitterstruktur" mit wachsendem N immer geringer, nehmen sie dagegen langsamer ab, so macht sich die in der Einleitung erwähnte Schwierigkeit der mit N proportionalen Höhe des zu überwindenden Potentialberges geltend. Nach (14) muß also die Bedingung

$$\omega = \frac{2h}{a^2 b \sqrt{m}} \geqq 2 \tag{16}$$

erfüllt sein, um einen endlichen Strom auch für große N erhalten zu können.

Man überzeugt sich nach derselben Methode leicht, daß, falls die bisher untersuchten K im Grenzfall großer N verschwinden, die Matrixelemente, welche der Störung der schwingungslosen Zustände des „Elektronengitters" durch Zustände entsprechen, in denen eine oder mehrere der Normalschwingungen angeregt sind, dies gleichfalls und zwar mindestens ebenso schnell tun. In den Integralen, die dann an Stelle von (11) treten, kann man nämlich die zufolge (5) anwesenden Hermiteschen Polynome unter Benutzung ihrer Definitionsgleichung durch partielle Integration beseitigen und auf den übrigbleibenden Integranden die schon früher gebrauchte Transformation anwenden. Man erhält schließlich als nichtverschwindende Matrixelemente des Kosinusterms r in der Entwicklung von U

$$K_r(l, l \pm 2Nr) = \frac{1}{2} A_r e^{-\left(\frac{2\pi r}{a}\right)^2 \varepsilon^2} \sum_j \prod_{k=1}^{N-1} \frac{(\pm i)^{m_k}}{\sqrt{2^{m_k} m_k!}} \left[\frac{2\pi r}{a} \sqrt{2} \left(\cos \frac{\pi k j}{N}\right) \delta_k\right]^{m_k}$$

$$\cdot \frac{(\pm i)^{m_N}}{\sqrt{2^{m_N} m_N!}} \left[\frac{2\pi r}{a} (-1)^j \delta_N\right]^{m_N} \cdot \prod_{k=1}^{N-1} \frac{(\pm i)^{n_k}}{\sqrt{2^{n_k} n_k!}} \left[\frac{2\pi r}{a} \sqrt{2} \left(\sin \frac{\pi k j}{N}\right) \delta_k\right]^{n_k}.$$

Hierin bedeuten die m_k die Schwingungsquantenzahlen der Normalschwingungen η_k, die n_k die Schwingungsquantenzahlen der Normalschwingungen ζ_k im angeregten Zustand. Sind alle m_k und n_k gleich Null, so erhält man den alten Ausdruck für K. Wenn an Stelle der Kosinus und Sinus 1 stünde, käme j explizit nicht vor, und die Summe über j ergäbe $2N$, so daß die K genau so wie in dem früher betrachteten Fall von N abhängen würden. In Wirklichkeit sind sie noch kleiner.

§ 3. Der dreidimensionale Fall. Diskussion der Bedingung (16). Man wird naturgemäß fragen, wie sich die Betrachtungen von § 1 und 2 ändern, wenn statt des eindimensionalen ein dreidimensionales Elektronengitter vorliegt, das als einfach kubisch mit der Gitterkonstante a vorausgesetzt sei. Bezieht man die Normalschwingungen dieses Gitters in der X-Richtung auf einen Würfel von der Kantenlänge $2Na$, so kann man sie mittels dreier

Indizes k_1, k_2, k_3 klassifizieren. $\delta^2_{k_1 k_2 k_3}$ wird jetzt durch einen Ausdruck von der Form

$$\delta^2_{k_1 k_2 k_3} = \frac{h}{16\pi N^3 b \sqrt{2m\left(3 - \cos\frac{\pi k_1}{N} - \cos\frac{\pi k_2}{N} - \cos\frac{\pi k_3}{N}\right)}}$$

gegeben, so daß im Grenzfall großer N

$$\delta^2_{k_1 k_2 k_3} = \frac{h}{16\pi^2 N^2 b \sqrt{m}} \frac{1}{\sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2}} \tag{7a}$$

an Stelle von (7) tritt. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist dabei für die longitudinalen und die transversalen Schwingungen als gleich angenommen. Für die Größe ε^2 erhält man hier im Grenzfall großer N

$$\varepsilon^2 = 8 \sum_{k_1 k_2 k_3 = 1}^{N} \delta^2_{k_1 k_2 k_3} = \frac{h}{2\pi^2 N^2 b \sqrt{m}} \sum_{k_1 k_2 k_3 = 1}^{N} \frac{1}{\sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2}},$$

und dieser Ausdruck strebt mit wachsendem N einem endlichen Grenzwert zu. Dies hat seinen physikalischen Grund darin, daß im dreidimensionalen Fall die langwelligen Normalschwingungen, die ja gerade die großen Nullpunktsamplituden δ_k haben, gegenüber den kurzwelligen Normalschwingungen relativ viel weniger zahlreich sind als im eindimensionalen Fall.

Im dreidimensionalen Fall kann nach dem Gesagten der Faktor N^3 in den Matrixelementen der Störungsfunktion, welcher von der Summation über alle Elektronen herrührt, nicht wie im eindimensionalen Fall der Faktor N durch den Term mit ε^2 kompensiert werden. Man wird so von selbst dazu geführt, sich über die Supraleitung etwa die folgende Vorstellung zu machen. Wie schon in Teil I angenommen, soll oberhalb des Sprungpunkts eine regellose Verteilung der Leitungselektronen im Metall vorliegen, ähnlich der Verteilung der Atome im flüssigen Aggregatzustand, unterhalb des Sprungpunktes dagegen eine räumlich geordnete Lagerung, die in dem von Lindemann[1]) vorgeschlagenen, später von J. J. Thomson[2]) näher verfolgten Gedanken des Elektronengitters ihren Ausdruck findet. Nur unter der Annahme, daß dem Sprungpunkt eine Phasenänderung entspricht, dürfte der diskontinuierliche Charakter der Widerstandskurve begreiflich sein, wie schon de Haas, Sizoo und Kamerlingh Onnes sowie Zwicky[3]) betont haben. Auf Grund der vorangehenden

[1]) F. A. Lindemann, Phil. Mag. **29**, 127, 1915.
[2]) J. J. Thomson, ebenda **44**, 657, 1922.
[3]) W. J. de Haas, G. J. Sizoo u. H. Kamerlingh Onnes, Physica **5**, 447, 1925; F. Zwicky, Proc. Nat. Ac. **17**, 524, 1931.

Betrachtungen kommt man nun aber im Gegensatz zu Teil I zu dem Schluß, daß das dreidimensionale Elektronengitter zwar geometrisch existiert, aber dynamisch insofern keinen festen Zusammenhang hat, als sich lineare Ketten von Elektronen etwa parallel den Gitterachsen mehr oder weniger unabhängig voneinander in ihrer Längsrichtung translatorisch bewegen können. Denn nur so ist überhaupt die Möglichkeit eines Stromes gegeben. Die Auffassung, daß es sich bei der Supraleitung um die Fortbewegung von eindimensionalen und nicht von räumlichen Komplexen von Elektronen handelt, ist schon von J. J. Thomson (l. c.) und in letzter Zeit vor allem von de Haas[1]) vertreten worden.

Die Vorstellung der linearen Elektronenketten läßt sich auch mit einer Reihe von experimentellen Tatsachen leichter vereinigen als die Vorstellung einer Gesamtverschiebung des Elektronengitters. Erstens führt das letztgenannte Bild zu Schwierigkeiten rein geometrischer Art in der Nähe der Grenzflächen des Leiters (man denke z. B. an den Stromübergang von einem dicken in einen dünnen Draht). Zweitens weist ein bekannter Versuch von Kamerlingh Onnes, nach dem bei Drehung einer stromführenden supraleitenden Bleikugel die Stromverteilung mitgeschleppt wird, auf die Existenz von im Metalle festliegenden Strombahnen. Endlich ist, wie von W. Meissner[2]) hervorgehoben, das Verhalten des Wärmeleitvermögens am Sprungpunkt schwer zu verstehen, wenn der Supraleitstrom der Gesamttranslation eines aus den Leitungselektronen gebildeten dreidimensionalen Gitters zugeschrieben wird. Nach Versuchen von de Haas und Bremmer[3]) zeigt nämlich die Wärmeleitfähigkeit am Sprungpunkt keine oder höchstens eine sehr kleine Diskontinuität. Wenn sich nun aber unterhalb des Sprungpunktes sämtliche Leitungselektronen zu einem Gitter zusammenschließen, das nicht mehr imstande ist, Energie von dem Ionengitter aufzunehmen oder an dasselbe abzugeben, so wäre zu erwarten, daß bei Abkühlung unter dem Sprungpunkt eine erhebliche plötzliche Verminderung der Wärmeleitfähigkeit eintritt, da ja oberhalb des Sprungpunktes gerade die Leitungselektronen für die Wärmeleitung sorgen. Beruht die Supraleitung dagegen auf der widerstandslosen Verschiebung eindimensionaler Elektronenketten, so kann man diese Schwierigkeit durch die Hypothese umgehen, daß jeweils nur ein kleiner Teil aller Leitungselektronen in solchen Ketten enthalten ist.

---

[1]) W. J. de Haas, Journ. de phys. **9**, 265, 1928.

[2]) In einer freundlichen brieflichen Mitteilung; siehe auch Ergebn. d. exakten Naturw., Bd. XI; insbesondere S. 251ff.

[3]) W. J. de Haas u. H. Bremmer, Proc. Amsterdam **34**, 325, 1931; **35**, 131, 1932.

Wir gehen zur Besprechung der Gleichung (16) über. In dieser Bedingung tritt die Konstante b auf. Zu ihrer Abschätzung kommt man wie folgt. b bestimmt nach (1) die zur Verschiebung eines „Elektrons" aus seiner Gleichgewichtslage gegenüber dem Rest des „Elektronengitters" erforderliche Energie. Für ein dreidimensionales Elektronengitter in einer positiven Ladungsverteilung konstanter räumlicher Dichte, wo die Wechselwirkung elektrostatischer Natur ist, sieht man leicht aus Dimensionsbetrachtungen, daß für b gelten muß

$$b = \frac{\tau e}{\sqrt{a^3}}. \tag{17}$$

Hier stellt τ eine dimensionslose Konstante von der Größenordnung 1 dar, die eventuell noch von der Richtung der Verschiebung abhängen kann, während e die Elektronenladung, a die Gitterkonstante bedeutet. Nimmt man in unserem eindimensionalen Modell an, daß die Wechselwirkungskräfte, welche die Nachbarpunkte aufeinander ausüben, ebenfalls Coulombsche Abstoßungskräfte zwischen Elektronen sind, so hat auch hier b die Form (17) mit dem speziellen Wert $\tau = \sqrt{2}$.

Einsetzen von (17) in (16) ergibt nun

$$\omega = \frac{2h}{\tau e \sqrt{am}} \geqq 2. \tag{18}$$

Mit den bekannten Werten für die Plancksche Konstante h, die Elektronenladung e und die Elektronenmasse m geht dies über in

$$\omega = \frac{0{,}91 \cdot 10^{-3}}{\tau \sqrt{a}} \geqq 2. \tag{19}$$

Rechnet man hiermit den kritischen Wert von a aus, so findet man dafür einige Ångström. Da die mittleren Abstände der Leitungselektronen in einem wirklichen Metall Werte von dieser Größenordnung haben, dürften dort also unter Umständen durch das Ionengitter verschiebbare Elektronenketten auftreten. Günstig hierfür ist offenbar nach (19) ein kleiner Wert von a. Kleine Werte von a wird man aber erhalten, wenn das Atomvolumen des betreffenden Metalls klein ist und jedes Atom mehrere Leitungselektronen liefert. Die Tatsache, daß die Elemente, bei denen bisher Supraleitung gefunden ist, sämtlich in die mittleren Spalten des periodischen Systems fallen, wo die Atomvolumina in der Tat klein und mehrere äußere Elektronen anwesend sind, findet so ihre Deutung.

Weiter sehen wir, daß wegen des Auftretens von m die Bedingung (18) sicher nicht mehr erfüllbar ist, wenn wir dafür die Masse eines Ions setzen.

Daß es, wie schon in der Einleitung erwähnt, unmöglich ist, in Salzen wie NaCl, die negativen Ionen zwischen den positiven Ionen hindurchzuziehen, ist daher vollkommen verständlich und kann nicht als Argument gegen die hier vertretene Deutung der Supraleitung angeführt werden.

§ 4. Einfluß der „Ionengitterschwingungen". Wir wollen hier noch einmal für unser Modell den schon in Teil I allgemein skizzierten Nachweis erbringen, daß die Schwingungen des „Ionengitters" keinen Widerstand hervorrufen, d. h. keine Übergänge bedingen, bei denen sich die Energie der Verschiebungsbewegung des „Elektronengitters" in Energie der Ionengitterschwingungen umsetzt.

Die elastische Verschiebung des „Ionengitters" an der Stelle X ist für seine Normalschwingungen, von konstanten Faktoren abgesehen, durch

$$\cos\frac{\pi s X}{N a}, \quad s = 1, 2, \ldots N, \quad \text{oder} \quad \sin\frac{\pi s X}{N a}, \quad s = 1, 2, \ldots N-1$$

gegeben. Die Veränderung des Ionengitterpotentials U an der Stelle X zufolge einer solchen Schwingung hat bis auf dieselben Faktoren die Form

$$\frac{\partial U(X)}{\partial X}\cos\frac{\pi s X}{N a} = -\sum_{r=1}^{\infty}\frac{2\pi r}{a} A_r \sin\frac{2\pi r X}{a}\cos\frac{\pi s X}{N a}$$

$$= -\sum_{r=1}^{\infty}\frac{\pi r}{a} A_r\left[\sin\frac{\pi(2Nr+s)X}{Na} + \sin\frac{\pi(2Nr-s)X}{Na}\right],$$

bzw.

$$\frac{\partial U(X)}{\partial X}\sin\frac{\pi s X}{N a} = -\sum_{r=1}^{\infty}\frac{2\pi r}{a} A_r \sin\frac{2\pi r X}{a}\sin\frac{\pi s X}{N a}$$

$$= \sum_{r=1}^{\infty}\frac{\pi r}{a} A_r\left[\cos\frac{\pi(2Nr+s)X}{Na} - \cos\frac{\pi(2Nr-s)X}{Na}\right],$$

solange man sich auf Terme beschränkt, die in den Schwingungsamplituden linear sind. Setzt man nun für X die Lagen X_j der Punkte des „Elektronengitters" nach (8) ein und summiert über j, so erhält man als Störungsfunktion

$$-\sum_{r=1}^{\infty}\sum_{j}\frac{\pi r}{a} A_r\left[\sin\frac{\pi s j}{N}\cos\frac{\pi(2Nr+s)x_j}{Na} + \cos\frac{\pi s j}{N}\sin\frac{\pi(2Nr+s)x_j}{Na}\right.$$

$$\left. - \sin\frac{\pi s j}{N}\cos\frac{\pi(2Nr-s)x_j}{Na} + \cos\frac{\pi s j}{N}\sin\frac{\pi(2Nr-s)x_j}{Na}\right], \qquad (20)$$

bzw.

$$\sum_{r=1}^{\infty}\sum_{j}\frac{\pi r}{a} A_r\left[\cos\frac{\pi s j}{N}\cos\frac{\pi(2Nr+s)x_j}{Na} - \sin\frac{\pi s j}{N}\sin\frac{\pi(2Nr+s)x_j}{Na}\right.$$

$$\left. - \cos\frac{\pi s j}{N}\cos\frac{\pi(2Nr-s)x_j}{Na} - \sin\frac{\pi s j}{N}\sin\frac{\pi(2Nr-s)x_j}{Na}\right]. \qquad (21)$$

Wir haben nun die Matrixelemente hiervon für Paare von Zuständen zu bilden, die sich in bezug auf die Verschiebungsbewegung des Elektronengitters unterscheiden, während die Schwingungen desselben nicht angeregt sind. Bei der zur Berechnung dieser Matrixelemente nötigen Integration ergeben

$$\cos\frac{2\pi\left(r\pm\frac{s}{2N}\right)x_j}{a} \qquad \text{und} \qquad \sin\frac{2\pi\left(r\pm\frac{s}{2N}\right)x_j}{a} \tag{22}$$

ebenso wie

$$\cos\frac{2\pi r x_j}{a}$$

nach (13) in § 2 Ausdrücke, die von j unabhängig sind (und außerdem mit zunehmendem N kleiner werden). In den Ausdrücken (20) und (21) kommt also nach der Integration j nur noch in den Faktoren

$$\cos\frac{\pi s j}{N} \qquad \text{und} \qquad \sin\frac{\pi s j}{N}$$

vor, über welche jetzt die Summation j zu erstrecken ist. Diese Summation ergibt für die möglichen Werte $s = 1, 2, \ldots N$ stets Null, so daß die betrachteten Matrixelemente in der Tat verschwinden.

Die Matrixelemente, die zu angeregten Zuständen des Elektronengitters führen, sind schon deshalb weniger wichtig, weil die Normalschwingungen des Ionengitters bei den tiefen Temperaturen im Supraleitgebiet nur über kleine Energien verfügen und daher überhaupt nur mit sehr langen Wellen des Elektronengitters in Wechselwirkung treten können. Berücksichtigt man, daß für die angeregten Ionengitterschwingungen in dem betreffenden Temperaturgebiet $\frac{s}{2N}$ von der Größenordnung $^1/_{100}$ ist, $r\pm\frac{s}{2N}$ also nie wesentlich kleiner als 1 wird, und beachtet man, daß die Ausdrücke (22) jetzt in die am Schlusse von § 2 erhaltenen Größen übergehen, wobei nur $r\pm\frac{s}{2N}$ an Stelle von r tritt, so sieht man, daß bei Erfüllung der Bedingung (16) auch hier alle Matrixelemente praktisch wie $1/N$ oder schneller abnehmen. Die durch sie bedingten Übergänge werden daher bei zunehmender Länge der Elektronenkette immer unwahrscheinlicher.

Zum Schluß möchte ich Herrn stud. phil. Groenewold für seine Hilfe bei der Berechnung der Matrixelemente meinen Dank sagen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijksuniversiteit.

Zur kinetischen Theorie der Flüssigkeit.

Von **R. O. Herzog** und **H. C. Kudar** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 25. November 1932.)

§ 1. Kinetisch-hydrodynamische Ableitung der mittleren Weglänge und des Diffusionskoeffizienten bei Flüssigkeiten. § 2 und 3. Ableitung der empirischen Viskositätsformel von Batschinski. Anwendung bei dipolfreien Flüssigkeiten. § 4. Anwendung bei Metallen und Salzen. § 5. Einführung einer für die Flüssigkeit charakteristischen Wärme, der Fluiditätswärme.

§ 1. Mittlere Weglänge und Diffusion. In der gaskinetischen Diffusionsformel von Riecke[1])

$$D = \frac{\lambda \cdot \mathfrak{w}}{3} \tag{1}$$

(D Diffusionskoeffizient, $\mathfrak{w}$ Molekulargeschwindigkeit) ist für λ nicht die zwischen zwei Stößen im Mittel zurückgelegte Strecke (mittlere Weglänge) anzunehmen, sondern eine ihr proportionale Länge, im Sinne der folgenden Überlegung.

Nach einem Stoß behält das Molekül im Mittel noch eine Geschwindigkeitskomponente $\alpha \cdot \mathfrak{w}$ in der Richtung seiner ursprünglichen Geschwindigkeit $(\mathfrak{w}) \cdot \alpha$ ist eine Zahl zwischen $+1$ und -1, ihr Wert hängt von dem Stoßmechanismus ab. Die Strecke, die das Molekül in der ursprünglichen Bewegungsrichtung zurücklegt, wird im Mittel sein[2])

$$\tau(\mathfrak{w} + \alpha \cdot \mathfrak{w} + \alpha^2 \mathfrak{w} + \cdots) = \frac{\tau \mathfrak{w}}{1 - \alpha}, \tag{2}$$

wo τ die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen bedeutet. Es ist also

$$\tau \cdot \mathfrak{w} = l, \tag{3}$$

die mittlere Weglänge. Da im Sinne der Gleichung (1) für λ die linke Seite von Gleichung (2) einzusetzen ist, gilt

$$\lambda = \frac{l}{1 - \alpha}. \tag{4}$$

Es ist somit λ proportional der mittleren Weglänge.

---

[1]) E. Riecke, ZS. f. phys. Chem. **6**, 564, 1890.

[2]) „Persistenz" der Geschwindigkeit. Vgl. J. H. Jeans, Dynamische Theorie der Gase. Deutsche Ausg. 1926, S. 396.

Im folgenden wird nun l geometrisch auf Grund der Vorstellung abgeleitet, daß dem einzelnen Atom bzw. Molekül in der Flüssigkeit das wirkliche Volumen b/N und das scheinbare Volumen V/N (N Loschmidtsche Zahl) zukommt.

Benutzt man Gleichung (1) zur Berechnung der Selbstdiffusion in der Flüssigkeit, so betrachtet man das System in analoger Weise wie eine verdünnte Lösung.

Da der Stoßmechanismus der Flüssigkeitsmoleküle unbekannt ist und mit Hilfe von kinetischen Modellvorstellungen a priori nicht ermittelt werden kann, wird für die Berechnung des Proportionalitätsfaktors λ/l die Hydrodynamik herangezogen. Im Gegensatz zum Gase sind bei der Flüssigkeit die molekularen Zwischenräume gegen die Moleküle klein, man kann daher, wie dies schon Einstein getan hat, annehmen, daß sich die hydrodynamischen Formeln bis auf die molekularen Dimensionen herab anwenden lassen.

Ableitung von l. Die Differenz zwischen dem scheinbaren und wirklichen Molekularvolumen $\frac{V - b_e}{N}$ in der Nähe des Schmelzpunktes[1]) ist klein gegen b_e/N. Es folgt für die mittlere Weglänge

$$\frac{V - b_e}{N} = \Omega \cdot l, \tag{5}$$

wo Ω die Oberfläche des Moleküls bedeutet.

Nimmt man für das Molekül Kugelform an ($b_e/N = \frac{4}{3}\pi r^3$, r wirklicher Radius des Moleküls), so ergibt sich

$$l = \frac{V - b_e}{\Omega N} = \frac{V - b_e}{4\pi r^2 N} = \frac{1}{4{,}84 \cdot N^{1/3}} \cdot \frac{V - b_e}{b_e^{2/3}} = 2{,}44 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{V - b_e}{b_e^{2/3}}. \tag{6}$$

b_e erhält man in bekannter Weise mit Hilfe der van der Waalsschen Beziehung für den Binnendruck (P), was bei niedriger Temperatur einwandfrei ist. Es ist

$$P = \frac{\alpha}{\beta} \cdot T = \frac{RT}{V - b_e} \tag{7}$$

(α Ausdehnungskoeffizient, β Kompressibilitätskoeffizient).

Ableitung von λ. Vom Standpunkt der Hydrodynamik bedeutet λ die *Eindringungstiefe* des Moleküls mit der Anfangsgeschwindigkeit w.

---

[1]) b_e bezieht sich weiterhin stets auf Atmosphärendruck.

Man geht von der Stokesschen Widerstandsgleichung aus, berücksichtigt aber, daß bei der Bewegung eines Moleküls unter seinesgleichen[1]) gleitende Reibung nicht auftritt (siehe auch § 3). Es ist daher die Formel

$$K = 4\pi\eta r U \tag{8}$$

zu benutzen[2]). Hier bedeutet K die Widerstandskraft, η den Viskositätskoeffizienten, r den Radius, U die Geschwindigkeit des Moleküls.

Die Eindringungstiefe folgt aus der Bewegungsgleichung

$$m \cdot \frac{dU}{dt} = -4\pi\eta r U, \tag{9}$$

wo m die Masse des einzelnen Moleküls und t die Zeit ist. Aus (9) ergibt sich leicht

$$U = U_0 \cdot e^{-\alpha t}. \tag{10}$$

U_0 ist die Anfangsgeschwindigkeit, $\alpha = 4\pi\eta r/m$. Die Eindringungstiefe λ ergibt sich aus (10):

$$\lambda = \int_0^\infty U\,dt = U_0 \int_0^\infty e^{-\alpha t}\,dt = \frac{U_0 m}{4\pi\eta r}. \tag{11}$$

Da $U_0 = \mathfrak{w}$ (Molekulargeschwindigkeit) ist, erhält man also

$$\lambda = \frac{m \cdot \mathfrak{w}}{4\pi\eta r}. \tag{12}$$

Ersetzt man nun η nach der Jägerschen Gleichung (deren Gültigkeitsbereich später diskutiert wird)

$$\eta = P \cdot \frac{r}{\mathfrak{w}}, \tag{13}$$

darin den Binnendruck P, wie erwähnt, durch (7). ferner $\mathfrak{w}$ durch die Formel

$$\mathfrak{w} = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{kT}{m}}, \tag{14}$$

so erhält man

$$\lambda = \frac{8}{\pi} \cdot \frac{V - b_e}{N \cdot 4\pi r^2}. \tag{15}$$

---

[1]) Im Gegensatz zur Bewegung größerer Körper.

[2]) Vgl. H. Lamb, Hydrodynamik. Deutsche Ausgabe. 2. Aufl. S. 680. 1931.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit (6), so erhält man

$$\lambda = \frac{8}{\pi} \cdot l^{1}). \tag{16}$$

Setzt man das so gewonnene λ in Gleichung (1) ein, so ergibt sich D, wenn $\mathfrak{w}$ bekannt ist. Man darf für $\mathfrak{w}$ die gaskinetische Molekulargeschwindigkeit $\mathfrak{w}_{gas}$ [Gleichung (14)] benutzen[2]).

Es könnte naheliegen, in der Nähe des Schmelzpunktes die Molekulargeschwindigkeit $\mathfrak{w}_{fest}$ aus der für den festen Körper gültigen Beziehung

$$2\,\pi^2\, m \nu^2\, (x^2 + y^2 + z^2) = 3\,k\,T \tag{17}$$

(ν Schwingungsfrequenz, x, y, z Amplituden) zu berechnen. Mit Hilfe von

$$\mathfrak{w}_x = 4\,\nu\,x \quad \text{usw.} \tag{18}$$

folgt aus (17) für das mittlere Geschwindigkeitsquadrat

$$\frac{\pi^2\, m\, \overline{\mathfrak{w}^2_{fest}}}{8} = 3\,k\,T. \tag{19}$$

Die entsprechende Beziehung für das Gas ist

$$m\ \overline{\mathfrak{w}^2_{gas}} = 3\,k\,T. \tag{20}$$

Es ist also

$$\mathfrak{w}_{gas} = \frac{\pi}{2\sqrt{2}} \cdot \mathfrak{w}_{fest} = 1{,}11\ \mathfrak{w}_{fest}. \tag{21}$$

Einstein, dessen Diffusionsformel

$$D = \frac{kT}{6\,\pi r\,\eta} \tag{22}$$

für Kolloide abgeleitet ist, hat demgemäß makroskopisch gültige Reibung angenommen, wo der Zahlenkoeffizient der Stokesschen Formel 6 ist. Sind die diffundierenden Moleküle von der gleichen Größenordnung wie die der Flüssigkeit, so darf man nicht gleitende Reibung voraussetzen.

---

[1]) Um (15) zu gewinnen, wurde (12) benutzt. Aber es war schon oben gezeigt worden, daß λ proportional l ist (4), so daß es sich nur um Gewinnung des Zahlenfaktors $8/\pi$ handelt.

[2]) Die eingehendere experimentelle Prüfung wird an anderer Stelle mitgeteilt. Hier sei beispielsweise erwähnt, daß aus dem von E. Cohen und H. R. Bruins (Proc. Amsterdam **27**, 535, 1924) gefundenen Diffusionskoeffizienten für Cd in Hg λ_{Hg} sich zu $1{,}94 \cdot 10^{-9}$ cm (20° C) berechnet, während nach Gleichung (15) $\lambda_{Hg} = 1{,}82 \cdot 10^{-9}$ gefunden wird (b_e aus dem Spannungskoeffizienten berechnet). D ist berechnet aus

$$D_{20} = D_{gel.} \sqrt{\frac{M_{gel.}}{M_{Lösung}}} = 1{,}520 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{112{,}4}{200{,}6}} = 1{,}14 \cdot 10^{-5} \cdot \mathfrak{w}_{gas} = 1{,}76 \cdot 10^{4}\ \text{cm/sec},$$

$$\lambda = \frac{3 \cdot 1{,}14 \cdot 10^{-5}}{1{,}76 \cdot 10^{4}} = 1{,}94 \cdot 10^{-9}\ \text{cm}.$$

Für diesen Fall gibt, wie schon oben angegeben, die Hydrodynamik[1]) den Koeffizienten 4 statt 6 in (22).

Setzt man in Gleichung (12) für

$$\eta = \frac{kT}{4\pi r D} \tag{22a}$$

und berücksichtigt (14), so ergibt sich

$$D = \frac{\pi}{8}\lambda \cdot \mathfrak{w}. \tag{23}$$

Der Unterschied gegenüber (1) im Zahlenkoeffizienten kann entweder — Gleichung (23) — in der Anwendung der Hydrodynamik auf molekulare Dimensionen oder — Gleichung (1) — in der nicht exakten Definition der durch die Flächeneinheit tretenden Teilchenzahl begründet sein.

Durch Einsetzen von (15) für λ und (14) für $\mathfrak{w}$ in (23) erhält man

$$D = \frac{V - b_e}{4\pi r^2 N} \cdot \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{kT}{m}}. \tag{23a}$$

§ 2. Ableitung der Viskositätsformel. Die folgenden eng verwandten Formeln sind für den Viskositätskoeffizienten vorgeschlagen worden:

$$\text{a)} \quad \eta = P \cdot \frac{r}{\mathfrak{w}} \text{ (Jäger)}, \tag{13}$$

$$\text{b)} \quad \eta = \frac{kT}{4\pi r D} \text{ (Einstein)}, \tag{22a}$$

$$\text{c)} \quad \eta = \frac{c}{v - \omega} \text{ [Batschinski[2])]}. \tag{24}$$

[In Gleichung (24) bedeutet v die reziproke Dichte, c und ω sind Stoffkonstante.]

Die Batschinskische empirische Gleichung gibt die Temperaturabhängigkeit von η bei normalen mehratomigen Stoffen ausgezeichnet wieder.

Die Einsteinsche Beziehung gibt die Temperaturabhängigkeit richtig wieder[3]). Dagegen ist der auf der rechten Seite stehende Ausdruck bei mehratomigen Stoffen mit einem Faktor (~ 2) zu multiplizieren; hierbei ist vorausgesetzt, daß die Flüssigkeit dipolfrei ist[4]).

---

[1]) Siehe auch W. Sutherland, Phil. Mag. **9**, 781, 1905.

[2]) A. Batschinski, ZS. f. phys. Chem. **84**, 643, 1913.

[3]) E. Cohen u. H. R. Bruins, ZS. f. phys. Chem. **103**, 404, 1923.

[4]) Dementsprechend müssen auch nicht assoziierte Verbindungen gewählt werden, wenn Versuche mit Lösungen angestellt werden, eine Forderung, der die meisten vorliegenden Versuche nicht entsprechen.

Bei der Jägerschen Gleichung besteht die Schwierigkeit in der Größe P. Man erhält auch dann nicht die richtige Temperaturabhängigkeit, wenn man P nach (7) durch das experimentell bestimmte Verhältnis α/β ausdrückt. Es besteht also eine verschiedene Temperaturabhängigkeit für η und $P/\mathfrak{w}$. In der Nähe des Schmelzpunktes ist die Formel zutreffend. Für nicht einatomige Stoffe ist im Gültigkeitsbereich der Formel wie bei b) die Multiplikation mit einem Zahlenfaktor notwendig.

Es läßt sich leicht zeigen, daß Formel c) aus der Einsteinschen Gleichung mit Hilfe des in § 1 kinetisch-hydrodynamisch bestimmten λ abgeleitet werden kann.

Ersetzt man in (22a) D durch (23a), so erhält man

$$\eta = \sqrt{\frac{\pi R T M}{8}} \cdot \frac{r}{V - b_e}. \tag{22b}$$

Zur *Berechnung der Beispiele* wird die Formel

$$\eta = \frac{1}{v - \omega} \cdot 4{,}18 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{T_e}{M}} \cdot b_e^{1/3}$$

verwendet, die mit (22b) sich deckt.

Schreibt man für

$$V = v \cdot M,$$

ferner für

$$b_e = \omega \cdot M,$$

und ersetzt r durch $\sim \left(\frac{3}{4\pi N} \cdot v_e M\right)^{1/3}$ und setzt diese Ausdrücke in (22b) ein, so erhält man

$$\eta = \frac{1}{v - \omega} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{8} \frac{R T}{M}} \cdot 7{,}33 \cdot 10^{-9} (v_e M)^{1/3}, \tag{25}$$

$$\eta = \frac{1}{v - \omega} \cdot 4{,}18 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{T^{1/2} \cdot v^{1/3}}{M^{1/6}}. \tag{25a}$$

Bei der Schmelztemperatur ist also

$$\eta_e = \frac{1}{v_e - \omega} \cdot 4{,}18 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{T_e^{1/2} \cdot v_e^{1/3}}{M^{1/6}}. \tag{26}$$

Die Gleichung ist mit der von Batschinski (24) identisch, wie sich in folgender Weise ergibt.

Batschinski hatte schon gefunden, daß $\omega \cdot M$ dem kritischen Volumen proportional ist. Es läßt sich nun zeigen, daß $\omega \cdot M$ gleich b_e ist, das wie in § 1 das van der Waalssche b bei der Schmelztemperatur bedeutet:

$$M\omega = b_e. \tag{27}$$

In nächster Nähe des Schmelzpunktes liegen nur bei wenigen Substanzen gemessene Ausdehnungs- (α) und Kompressibilitätskoeffizienten (β) — zumal bei geringem Druck — vor, so daß nur eine geringe Zahl direkter Ermittlungen von b_e aus dem Spannungskoeffizienten

$$s_e = \frac{R}{V_e - b_e} \tag{28}$$

möglich ist ($V_e = M/d_e = v_e \cdot M = \omega M$). Die Tabelle 1 gibt eine solche Zusammenstellung. Sie zeigt, daß ω von b_e/M sich nur innerhalb der Fehlergrenzen unterscheidet.

Tabelle 1. Vergleich von ω mit b_e.

	$\alpha_e \cdot 10^5$	$\beta_e \cdot 10^6$	$s_e \cdot 10^{-7}$	V_e	$\frac{b_e}{M}$	ω
Benzol	118,8	85,0	1,42	87,32	1,045	1,0476 [1]
Äthyläther . .	120	53,6	2,27	89,13	1,155	1,1546 [2] / 1,1585 [1]
Bromoform . .	89,4	67,5	1,45	86,58	0,320	0,325
Äthylenbromid .	87,5	55,8	1,59	85,8	0,429	0,437
Paraldehyd . .	93	82,1	1,15	132,1	0,946	0,950
Nitrobenzol . .	81,4	44,75	1,845	101,1	0,785	0,800
Brom	113	63,5	3,92	24,88	0,285	0,288 [1]

Die Größe c hat Batschinski selbst in Beziehung zu den kritischen Werten gebracht, indem er für η Beziehungen einsetzte, wie sie Kamerlingh Onnes[3]) in seiner Theorie der mechanischen Ähnlichkeit molekularer Systeme angegeben hat. Er fand

$$\frac{c \cdot M^{1/6}}{T_k^{1/2} \cdot v_k^{1/3}} = 3{,}58 \cdot 10^{-5}. \tag{29}$$

Man kann also die Batschinskische Formel schreiben:

$$\eta = \frac{1}{v - \omega} \cdot 3{,}58 \cdot 10^{-5} \frac{T_k^{1/2} \cdot v_k^{1/3}}{M^{1/6}}. \tag{24a}$$

An Stelle von $\frac{T_k^{1/2} \cdot v_k^{1/3}}{M^{1/6}}$ erhält man unter Benutzung der von R. Lorenz[4]) angegebenen Zahlenverhältnisse für $T_k/T_e = 2{,}273$ und $V_k/V_e = 3{,}120$

$$2{,}203 \cdot \frac{T_e^{1/2} \cdot v_e^{1/3}}{M^{1/6}}.$$

[1]) Von Batschinski berechnet.
[2]) Bei tiefer Temperatur (— 110 bis 0°) berechnet.
[3]) H. Kamerlingh Onnes, Arch. Néerl. **30**, 134, 1897; Enzykl. d. Mat. Wiss. V_1, 10, 699.
[4]) R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit. S. 30. Leipzig 1922.

Setzt man diesen Wert in (24a) ein, so lautet die Batschinskische Formel

$$\eta = \frac{1}{v - \omega} \cdot 7{,}90 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{T_e^{1/2} \cdot v_e^{1/3}}{M^{1/6}}. \qquad (24\,\text{b})$$

Diese Formel stimmt überein mit (25b) bis auf den Zahlenkoeffizienten, der im nächsten Paragraphen erläutert wird.

Da bekanntlich die Batschinskische Gleichung bei normalen mehratomigen Stoffen die Temperaturabhängigkeit von η sehr gut wiedergibt, gilt auch (25b) nicht nur bei der Schmelztemperatur, sondern für beliebige Temperaturen. Es ist dann der Faktor $\frac{T_e^{1/2} \cdot v_e^{1/3}}{M^{1/6}}$ konstant zu halten, während η und $(v - \omega)$ sich mit der Temperatur ändern.

Damit ist die Batschinskische Formel geklärt bis auf den Umstand, daß außer v keine Größe temperaturabhängig ist. $T^{1/2} \cdot v^{1/3}$ würde zwischen Schmelz- und Siedepunkt um etwa 25% zunehmen, während η bis auf etwa das Zehnfache steigen kann. So erscheint verständlich, daß die Annahme der Konstanz von b durch die Kompensation zwischen der wirklichen Temperaturabhängigkeit von b und des Temperaturganges von $T^{1/2} \cdot v^{1/3}$ sich als begründet erweist.

In den Zahlenfaktor geht noch die Unsicherheit ein, die die van der Waalssche Regel der korrespondierenden Zustände bedingt.

Es ist noch darauf hinzuweisen, daß b in die Viskositäts- und Diffusionsformel durch λ kommt und der Binnendruck bei den vorstehenden Erörterungen keine prinzipielle Rolle spielt, sondern es ist empirisch erwiesen worden, daß b_e aus der Batschinskischen Formel und b_e aus dem Binnendruck bei der Schmelztemperatur [Gleichung (27), (7)] gleich sind. Aus dem Binnendruck bzw. dem Spannungskoeffizienten ergibt sich eine andere Temperaturabhängigkeit von b als in der Batschinskischen Formel, womit das Versagen der Jägerschen Gleichung bei höheren Temperaturen erklärt ist.

§ 3. Einfluß der Rotation auf den Viskositätskoeffizienten. Für die einatomige Flüssigkeit ist im Sinne der Jägerschen Ableitung nur die Translation in Betracht zu ziehen. Mehratomige Moleküle besitzen aber Trägheitsmomente, die man bei kinetischen Betrachtungen wegen der Rotation zu berücksichtigen hat.

Die mittlere Translationsenergie ist $\frac{3}{2} kT$; ist die Temperatur nicht zu niedrig, so ist die mittlere Rotationsenergie $= kT$. Führt man durch

eine Schubkraft Energie zu, dann wird sie sich im Verhältnis 3 : 2 in Translations- und Rotationsenergie umsetzen[1]).

Bei einer hydrodynamischen Überlegung — wie sie zuerst von Einstein für die Translation angestellt worden ist — findet man bei unendlicher gleitender Reibung an der Oberfläche einer Kugel die Translationskraft

$$6\,\pi\eta r\,U,$$

wo r den Radius und U die Schubgeschwindigkeit bedeutet.

Der Schubgeschwindigkeit entspricht eine kinetische Energie $m \cdot U^2/2$ (m die Masse der Kugel). Die zusätzliche Rotationsenergie ist

$$\frac{\Theta \cdot \alpha^2}{2} = \frac{2}{3} \cdot \frac{m\,U^2}{2} = \frac{m\,U^2}{3} \tag{30}$$

(Θ Trägheitsmoment, α Winkelgeschwindigkeit). Damit diese zusätzliche Rotation erhalten wird, muß nach der Hydrodynamik[2]) das Drehmoment

$$8\,\pi\eta r^3\alpha \tag{31}$$

wirken. Das Drehmoment kommt dadurch zustande, daß auf die Kugeloberfläche ein Kräftepaar $2\,rK$ (K = Kraft) wirkt. Also ist

$$K = 4\,\pi\eta r^2\alpha. \tag{32}$$

Bei einer Kugel mit gleichmäßiger Dichteverteilung ist

$$\Theta = \tfrac{2}{5}\,mr^2, \tag{33}$$

daher ist nach Gleichung (30)

$$\alpha = \sqrt{\frac{5}{3}} \cdot \frac{U}{r}. \tag{34}$$

Setzt man nach Gleichung (34) α in Gleichung (32) ein, so ergibt sich

$$K = 4\sqrt{\frac{5}{3}}\,\pi\eta r\,U = 5{,}16\,\pi\eta r\,U. \tag{35}$$

Es ist somit die zur Rotation notwendige Kraft fast so groß wie die Translationskraft (im Verhältnis 5,16/6), das heißt also, daß die Schubkraft als Summe der Translations- und Rotationskraft *fast doppelt so groß* ($\sim {}^{11}/_{6}$) ist als im rotationsfreien Falle[3]). Die Ableitung gilt unter Vernachlässigung des Einflusses der Kernschwingungen.

---

[1]) In der Gaskinetik liefert die Rotation keinen Beitrag zur Viskosität.

[2]) S. Lamb, l. c. S. 666 [Gleichung (11)].

[3]) Die obige Rechnung ist für den Fall mit normaler (= makroskopischer) gleitender Reibung durchgeführt worden, für den die Rotationsformel vorliegt. Daß der Koeffizient der gleitenden Reibung verschwindet (vgl. Lamb, l. c. S. 651 u. 680), bedeutet die Nichtexistenz einer zusammenhängenden, mitrotierenden Berührungsschicht, im Sinne der Atomistik.

In der vorstehenden Überlegung bezieht sich die Schubkraft auf das einzelne Molekül. Da zwischen Schubkraft und Viskositätskoeffizienten Proportionalität nach

$$\frac{\text{Schubkraft}}{\text{Fläche}} = \eta \cdot \text{Geschwindigkeitsgradient} \tag{36}$$

besteht, ist η etwa doppelt so groß, wenn die Moleküle rotieren, als ohne Rotation. Für einatomige Flüssigkeiten gelten somit die Formeln (25) bzw. (26), für mehratomige Stoffe ist die rechte Seite der Gleichungen mit $^{11}/_{6}$ zu multiplizieren. Bei flüssigem Wasserstoff sind nach der Quantenstatistik die Rotationen unterdrückt, so daß er sich auch im Hinblick auf die Viskosität wie eine einatomige Flüssigkeit verhält[1]).

Sind die Rotationszustände noch nicht völlig angeregt (d. h. mittlere Rotationsenergie $< kT$), so kann der Faktor kleiner als $^{11}/_{6}$ sein. Diesen Einfluß berechnet man so, daß man statt Gleichung (30)

$$\frac{\Theta \cdot \alpha^2}{2} = \frac{2}{3}\,\frac{m\,U^2}{2} \cdot \frac{\text{mittlere Rotationsenergie}}{kT} \tag{30a}$$

ansetzt.

Bisher sind nur die Translation und Rotation der ein- bzw. mehratomigen Stoffe berücksichtigt worden. Es gibt aber außer der Anwesenheit der Trägheitsmomente noch andere Struktureigenschaften, die die Kinetik beeinflussen.

Man möchte erwarten, daß die bisherigen Betrachtungen für Edelgase und dipolfreie Moleküle gelten.

Abgesehen vom Einfluß innerer Kernschwingungen werden Anomalien auftreten bei elektrisch dissoziierten Schmelzen und Flüssigkeiten mit starkem Dipolmoment. Bei Metallen beeinflussen elektromagnetische Wechselwirkungen die Kinetik.

Man kommt so dazu, *vier Typen von Flüssigkeiten* im Hinblick auf ihr kinetisches Verhalten aufzustellen:

1. nicht leitende einatomige Flüssigkeiten;
2. dipolfreie mehratomige Flüssigkeiten;
3. Dipolflüssigkeiten und geschmolzene Elektrolyte;
4. Metalle.

Die in § 1 hydrodynamisch berechnete Eindringungstiefe bei mehratomigen Flüssigkeiten ist natürlich so zu berechnen, daß man nur den Translationsanteil der Reibungskoeffizienten berücksichtigt. Die die Diffusion bestimmende kinetische Weglänge λ wird von der Rotation nicht beeinflußt.

---

[1]) $\eta_{\text{ber.}} = 1{,}17 \cdot 10^{-4}$, $\eta_{\text{exp.}} = 1{,}1$ bis $1{,}17 \cdot 10^{-4}$ ($t = -252{,}74^{\circ}$ C); vgl. ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 338, 1930.

Nachdem so der Einfluß der Rotation auf den Zahlenfaktor in Gleichung (25a) bzw. (26) erklärt ist, läßt sich eine allgemeine Viskositätsgleichung für molekulare Flüssigkeiten angeben:

$$\eta_T = \frac{1}{v_T - \omega} \cdot 4{,}18 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{11}{6} \cdot \frac{T_e^{1/2} \cdot v_e^{1/3}}{M^{1/6}} = \frac{1}{v_T - \omega} \cdot 7{,}67 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{T_e^{1/2} \cdot v_e^{1/3}}{M^{1/6}} \cdot \quad (25\,\text{b})$$

Wir erhalten also einen Zahlenfaktor, der mit dem empirischen von Batschinski [$7{,}90 \cdot 10^{-5}$, Gleichung (24b)] als *identisch* angesehen werden kann.

Die Berechnung erfolgt unter Einführung des Faktors für die Rotation nach (25) bzw. nach (25d).

$$\eta = \frac{11}{6} \sqrt{\frac{\pi}{8} \frac{R T_e}{M}} \cdot \frac{7{,}33 \cdot b_e^{1/3}}{v - \omega} \quad (25\,\text{c})$$

oder

$$\eta (v - \omega) = 7{,}67 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{T_e}{M}} \cdot b_e^{1/3}. \quad (25\,\text{d})$$

Der Wert für b_e ist dem experimentell bestimmten Spannungskoeffizienten ($= \alpha/\beta$), siehe Tabelle 1, entnommen.

Im nachstehenden sind die nach Batschinski empirisch als Mittel erhaltenen Werte für $c = \eta (v - \omega)$ verglichen mit dem rechts stehenden Ausdruck in (25d).

Brom.

$T_e = 266.$ $M = 160.$ $b_e = 46.$

$$c_{\text{ber.}} = 7{,}67 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{266}{160}} \cdot 46^{1/3} = 3{,}54 \cdot 10^{-4},$$

$$c_{\text{Batschinski}} = 3{,}31 \cdot 10^{-4}.$$

Benzol.

$T_e = 279.$ $M = 78.$ $b_e = 81{,}7.$

$$c_{\text{ber.}} = 7{,}67 \cdot 10^{-5} \cdot 4{,}34 \cdot 1{,}89 = 6{,}30 \cdot 10^{-4},$$

$$c_{\text{Batschinski}} = 5{,}81 \cdot 10^{-4}.$$

Äther.

$T_e = 156.$ $M = 74.$ $b_e = 85{,}4.$

$$c_{\text{ber.}} = 7{,}67 \cdot 10^{-5} \cdot 4{,}40 \cdot 1{,}45 = 4{,}90 \cdot 10^{-4},$$

$$c_{\text{exp.}} = \begin{cases} 5{,}0 \cdot 10^{-4} & (\text{zwischen } -110 \text{ bis } -80^0), \\ 5{,}7 \cdot 10^{-4} & (\quad\text{„}\quad -110 \text{ „ } -10^0), \\ 5{,}7 \cdot 10^{-4} & (\quad\text{„}\quad 0 \text{ „ } 100^0). \end{cases}$$

Äthylenbromid [1]).

$T_e = 181.$ $M = 188.$ $b_e = 80{,}6.$

$$c_{\text{ber.}} = 7{,}67 \cdot 10^{-5} \cdot 4{,}32 \cdot 1{,}22 = 4{,}05 \cdot 10^{-4}.$$

$$c_{\text{exp.}} = 4{,}0 \cdot 10^{-4}.$$

Paraldehyd.

$T_e = 285.$ $M = 132.$ $b_e = 125.$

$$c_{\text{ber.}} = 7{,}67 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}47 \cdot 5 = 5{,}64 \cdot 10^{-4}.$$

$$c_{\text{exp.}} = 5{,}70 \cdot 10^{-4}.$$

Die Übereinstimmung muß als überraschend gut bezeichnet werden.

[1]) $c_{\text{exp.}}$ in der Nähe des Schmelzpunktes berechnet.

§ 4. Viskosität flüssiger Metalle und einfacher Elektrolyte.

Metalle. Man nimmt an, daß die geschmolzenen Metalle entweder im einatomigen Zustand vorliegen — wie Hg — oder aus Molekülen bestehen. Die letzteren wird man nicht durch das Bild starr vereinigter Atome darstellen, so daß eine Rotation des Moleküls nicht auftritt. Diese Auffassung führt dazu, die Viskosität geschmolzener Metalle durch die Formel (26) auszudrücken, welch letztere also hier das *Molekulargewicht im flüssigen Aggregatzustand* angibt.

Beispiele[1]).

Hg $\eta\,(v-\omega) = 1{,}0\cdot 10^{-4}$ i. M. $\quad c = 4{,}18\cdot 10^{-5}\sqrt{\frac{T_e}{M}}\cdot b_e^{1/3} = 1{,}08\cdot 10^{-4}$. *einatomig.*

Pb $\eta\,(v-\omega) = 9{,}5\cdot 10^{-5}$ „ „ $\quad c = 4{,}18\cdot 10^{-5}\cdot 1{,}70\cdot 2{,}66 = 19\cdot 10^{-5}$.
($\omega = 0{,}0907$ i. M.) *vieratomig.*

Bi $\eta\,(v-\omega) = 1{,}21\cdot 10^{-4}$ „ „ $\quad c = 4{,}18\cdot 10^{-5}\cdot 1{,}61\cdot 2{,}67 = 1{,}8\cdot 10^{-4}$.
($\omega = 0{,}092$ „ „) *zweiatomig.*

Sn $\eta\,(v-\omega) = 1{,}14\cdot 10^{-4}$ „ „ $\quad c = 4{,}18\cdot 10^{-5}\cdot 2{,}06\cdot 2{,}54 = 2{,}2\cdot 10^{-4}$.
($\omega = 0{,}138$ „ „) *vieratomig.*

Sb $\eta\,(v-\omega) = 2{,}83\cdot 10^{-4}$ „ „ $\quad c = 4{,}18\cdot 10^{-5}\cdot 2{,}72\cdot 2{,}38 = 2{,}71\cdot 10^{-4}$.
($\omega = 0{,}131_3$ „ „) *einatomig.*

Vom Quecksilber hat Batschinski gefunden, daß es seiner Formel, zumal bei niedriger Temperatur, wenig gut gehorcht. Vergleicht man aber die neueren Messungen (Erk) über ein großes Intervall, so findet man das Produkt $\eta\,(v-\omega)$ genügend konstant, wenn man nur die wahrscheinliche Annahme macht, daß bei niederer Temperatur eine geringe Assoziation stattfindet.

Tabelle für Hg.

t	$\eta\cdot 10^2$	V	$V - b_{\text{Mittel}}$	$\eta\cdot 10^2\,(V - b_{\text{Mittel}})$
— 20	1,855	14,67	1,17	2,17
0	1,685	$14{,}75_5$	$1{,}25_5$	2,12
100	1,240	$15{,}02_5$	$1{,}52_5$	1,89
200	1,052	15,30	1,80	1,89
300	0,950	15,58	2,08	1,98
				Mittel: $2{,}00\cdot 10^{-2}$

Aus $\eta\,(V-b) = \text{const}$ b_e ber. = **13,5**.

Benutzt man die Formel (24) zur Berechnung von b_e bei variablem äußeren Druck — ohne Berücksichtigung der Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes —, so findet man aus den Versuchen von Bridgman wieder: $b = \mathbf{13{,}5}$ (unabhängig vom Druck)[2]).

[1]) Mit Ausnahme des Hg nach den Untersuchungen von Sauerwald und Mitarbeitern. Die Versuche mit Cu sind für sichere Schlüsse nicht zahlreich genug.

[2]) Bei den organischen Verbindungen fällt b stark mit dem Druck — ebenso wie $(V-b)$ — und zwar sogar unter das Molekularvolumen beim absoluten Nullpunkt. — Die Differenz $(b_e - V_0)$ ist eine wichtige charakteristische Eigenschaft des flüssigen Aggregatzustandes.

Aus dem Spannungskoeffizienten

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{R}{V-b} \quad (\alpha_0 \cdot 1{,}818 \cdot 10^{-4},\ \beta_0 = 3{,}92 \cdot 10^{-6})$$

ergibt sich: $b = \mathbf{13}$.

Aus dem Diffusionskoeffizienten bzw. λ (s. S. 220, Anm. 2) folgt: $b = \mathbf{13{,}2}$.

Die Übereinstimmung dieser auf vier so verschiedenen Wegen gefundenen Werte für b muß als vorzüglich bezeichnet werden.

Salze. Das gegenwärtige Bild von dem Zustand, in dem sich die geschmolzenen Elektrolyte befinden[1]), gibt kein eindeutiges kinetisches Modell. Im folgenden sind zwei Beispiele unter der Voraussetzung berechnet worden, daß in Formel (25b) das Molekulargewicht des Ionenpaares anzunehmen ist und keine Rotation vorliegt. Dies bedeutet, daß je ein Ionenpaar die Translation auf kurzen Strecken ($\sim \lambda$) gemeinsam vollzieht, aber keine starre Verbindung bildet, ganz ähnlich wie bei den Metallen. Diese Betrachtungsweise stellt eine in der Kinetik zulässige grobe Annäherung dar, aber man muß natürlich darauf gefaßt sein, daß erhebliche Komplikationen auftreten können. Die beiden angeführten Beispiele entsprechen offenbar annähernd den einfachen Voraussetzungen.

NaCl.

t	$\eta \cdot 10^2$	v	ω	$\eta\,(v - \omega_{\text{Mittel}}) \cdot 10^4$
816	1,49	0,640		4,17
864	1,20	0,655	0,581	5,16
900	1,02	0,662	0,615	5,10
956	0,802	0,675	0,650	5,06
997	0,708	0,685	0,601	5,00
			ω_{Mittel}: 0,612	Mittel: $5{,}0 \cdot 10^{-4}$

$$c = 4{,}18 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{1073}{58{,}5}} \cdot 3{,}30 = 6{,}18 \cdot 10^{-4}$$

AgJ.

t	$\eta \cdot 10^2$	v	ω	$\eta\,(v - \omega_{\text{Mittel}}) \cdot 10^4$
605	3,026	$0{,}163_5$		2,27
630	2,748	0,164	0,159	2,20
698	2,375	$0{,}165_7$	$0{,}153_5$	$2{,}37_5$
730	2,123	0,1665	$0{,}163_2$	2,23
792	1,854	0,1685	0,153	2,32
806	1,686	0,1687	0,151	2,15
			ω_{Mittel}: 0,156	Mittel: $2{,}26 \cdot 10^{-4}$

$$c = 4{,}18 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{825}{235}} \cdot 3{,}32 = 2{,}6 \cdot 10^{-4}$$

[1]) Vgl. z. B. A. Eucken, Lehrb. d. Chem. Phys. 1930, S. 376.

§ 5. Temperaturabhängigkeit der Fluidität und Diffusion. Es ist seit langem bekannt, daß die Temperaturabhängigkeit der Fluidität φ $(= 1/\eta)$ durch den Ausdruck

$$\varphi = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \tag{37}$$

dargestellt wird[1]). Q kann man zweckmäßig als *Fluiditätswärme* bezeichnen. Q ist, wie die Tabelle 2 zeigt, in fast 60% der Fälle (46 Stoffe) — sämtlich möglichst nahe vom Schmelzpunkt beobachtet — ungefähr gleich der *Schmelzwärme.*

Tabelle 2.

Fluiditätswärme / Schmelzwärme	$= 1$	> 1	< 1
Substanzen	abs. Zahl	abs. Zahl	abs. Zahl
Kohlenwasserstoffe	8	1	4 [2])
Alkohole, Oxyde	5	8	—
Halogenkohlenwasserstoffe . .	3	—	—
Nitroverbindungen	1	—	—
Basen	—	3	—
Säuren	2	—	2 [2])
Anorganische Verbindungen (Nichtelektrolyte und Salze)	8	1	—
Summe	27 d. i. 58,5%	13 d. i. 28,5%	6 d. i. 13%

Walden[3]) hat empirisch gefunden, daß die folgende, der Troutonschen bzw. Richardsschen Regel nachgebildete Beziehung bei manchen organischen Verbindungen gilt:

$$\frac{q \cdot M}{T_e} \simeq 13{,}5, \tag{38}$$

wo q die Schmelzwärme pro Gramm bedeutet.

Durch Kombination von (24) und (37) folgt (s der Index für den Siedepunkt, e für den Schmelzpunkt):

$$\lg \frac{V_s - b_e}{V_e - b_e} = \frac{Q}{4{,}57} \cdot \frac{T_s - T_e}{T_s \cdot T_e}. \tag{39}$$

---

[1]) J. de Guzmán, An. Soc. Espan. de Fis. y Chim. **11**, 353, 1913; C. Drucker, ZS. f. phys. Chem. **92**, 312, 1918; ferner C. Andrade, Nature **125**, 309, 1930; S. E. Sheppard u. H. C. Houck, Nature **125**, 489, 1930; Journ. of Rheol. **1**, 349, 1930; vgl. auch J. Frenkel, ZS. f. Phys. **35**, 652, 1926. Ferner E. L. Lederer, Koll. Beih. **34**, 270, 1931.

[2]) Lange Ketten.

[3]) P. Walden, ZS. f. Elektrochem. **14**, 713, 1908.

Indem man die von R. Lorenz angegebenen Zahlenverhältnisse und für

$$\frac{w\,M}{V_0} = \frac{b_e}{V_0} = 1{,}186$$

einsetzt, erhält man für

$$\frac{\frac{V_s}{V_0} - \frac{b_e}{V_0}}{\frac{V_e}{V_0} - \frac{b_e}{V_0}} = \frac{1{,}41 - 1{,}186}{1{,}21 - 1{,}186} = 9{,}33$$

auf der linken Seite der Gleichung, also nach (39)

$$\lg 9{,}33 = \frac{q\,M}{4{,}57} \cdot \frac{T_s - T_e}{T_s \cdot T_e} = \frac{q\,M}{4{,}57} \cdot \frac{1 - \frac{T_e}{T_s}}{T_e} = \frac{q\,M}{4{,}57} \cdot \frac{1 - 0{,}68}{T_e}$$

oder

$$\frac{Q}{T_e} = \mathbf{13{,}85}. \qquad (40)$$

Also ist die Fluiditätswärme Q in (37) bei den der Waldenschen Regel gehorchenden Stoffen in der Tat gleich der Schmelzwärme.

Da nach Einstein $\eta \cdot D/T = \text{const}$ ist, besteht dieselbe Temperaturabhängigkeit für den Diffusionskoeffizienten[1]). Wegen $D = \pi\lambda \cdot \mathfrak{w}/8$ muß endlich auch $\lambda\sim$ dieselbe Temperaturabhängigkeit besitzen. Aus der Batschinskischen Viskositätsformel folgt, daß die Differenz $(V - b_e)$ in der angegebenen Weise [Gleichung (37)] temperaturabhängig ist. Die Begründung muß daher in den charakteristischen Volumeneigenschaften der Flüssigkeit gesucht werden.

Das Vorkommen der Schmelzwärme in der e-Potenz weist darauf hin, daß man es mit einer Aktivierung zu tun hat, indem als Aktivierungsenergie die Schmelzwärme (Fluiditätswärme) auftritt. Sinnfällig wird dieser Energiezuwachs[2]) dadurch, daß sich beim Schmelzen nicht nur V, sondern auch b sprunghaft ändert ($b_e/b_0 \sim 1{,}186$).

---

[1]) Vgl. E. Cohen u. H. R. Bruins, ZS. f. phys. Chem. **103**, 404, 1923.

[2]) Man könnte vermuten, daß die Schmelzwärme einer Zunahme der Elektronenenergie bei dieser Vergrößerung des Molekularvolumens entspricht. Vgl. eine demnächst folgende Mitteilung des einen von uns (Kudar).

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.)

Über den Ramaneffekt in Flüssigkeiten.

Von **A. Carrelli** in Neapel und **J. J. Went** in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1932.)

Intensitätsmessungen im Rayleighkontinuum geben keine Übereinstimmung zwischen der optischen Anisotropie und dem Depolarisationsfaktor. — Im Streulicht des Glycerins wird sowohl eine Fluoreszenzbande als auch ein Ramankontinuum nachgewiesen. Eine mögliche Erklärung wird für die Verbreiterung der Ramanbande $\Delta \nu = 2920\ \mathrm{cm}^{-1}$ gegeben.

In der vorliegenden Notiz wollen wir über manche Einzelheiten, die wir im Ramaneffekt beobachtet haben, berichten.

Die Versuchsanordnung und die Versuchsbedingungen, besonders in Hinsicht auf die Reinigung und die Staubentfernung aus den Flüssigkeiten, waren dieselben wie in unserer schon früher publizierten Arbeit[1]).

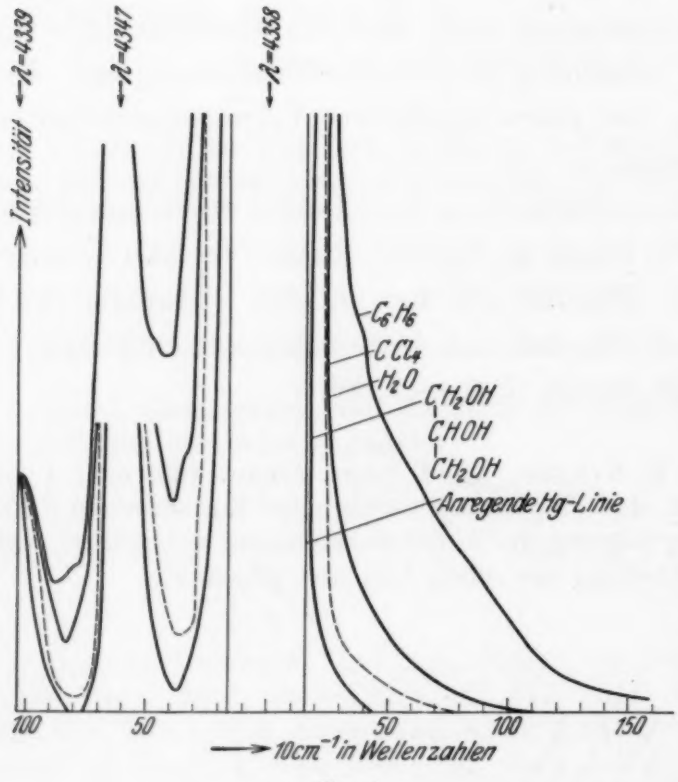


Fig. 1.

Wir haben zuerst die Intensität und die Form des Kontinuums in der Nähe der unverschobenen gestreuten Linie (Rayleighkontinuum) untersucht. Die Resultate sind graphisch in Fig. 1 eingetragen. Alle Aufnahmen sind mit einem kleinen Fuessschen Spektrographen gemacht (Dispersion 32 Å/mm für $\lambda = 4358$ Å). Das Rayleighkontinuum von Benzol ist außerdem noch

[1]) A. Carrelli u. J. J. Went, ZS. f. Phys. **76**, 235, 1932.

einmal auf ein kleines Gitter (Dispersion 8 Å/mm) photographiert[1]). Auch hier war keine Struktur im Kontinuum nachzuweisen, während der Intensitätsabfall fast derselbe geblieben war.

Wie bekannt, entspricht dies Kontinuum einem Rotationsspektrum, obwohl der gemessene Intensitätsabfall, gleiche Übergangswahrscheinlichkeit vorausgesetzt, hiermit nicht übereinstimmt[2]). Nun haben Raman[3]) und Weiler[2]) gezeigt, daß die Intensität des Rayleighkontinuums mit der optischen Anisotropie des Moleküls zunimmt. Weil nur die Anisotropie im Grundzustand hier von Bedeutung ist, können wir als Maß dafür den Depolarisationsfaktor Δ nehmen, wofür gemessen wurde:

	$\Delta \cdot 10^2$.
Benzol	4,2
Wasser	2,0
Tetrachlorkohlenstoff . .	0,5
Glycerin.	nicht bekannt

Das Kontinuum des Wassers ist aber viel weniger intensiv als dasjenige des CCl_4, was nur dadurch zu erklären ist, daß das Wasser stark assoziiert und also das Trägheitsmoment der Molekülkomplexe im Verhältnis zu CCl_4 sehr groß ist, denn Δ ist für Wasser viel größer als für CCl_4. Überhaupt ist es sehr interessant, daß CCl_4 eine Verbreiterung der anregenden Linie gibt, weil ein absolut symmetrisches Tetraeder vollkommen isotrop ist. Nun hat, wie gesagt, CCl_4 nicht nur ein Rayleighkontinuum, sondern auch einen sehr kleinen, aber meßbaren Depolarisationsfaktor. Man muß also wohl annehmen, daß CCl_4 nicht vollkommen symmetrisch ist, und diese kleine Asymmetrie wäre vielleicht nicht nur durch ein asymmetrisches C-Atom, sondern auch durch die Chlorisotope zu erklären, weil im CCl_4 am häufigsten das Molekül $CCl_3^{35}Cl^{37}$ vorkommt. Von Interesse ist noch die ganz kleine Intensität für Glycerin[4]), wobei wir zuerst geglaubt haben, daß diese Erscheinung mit der großen Viskosität η dieser Flüssigkeit in Verbindung zu setzen sei, aber eine Mischung von 20% Wasser und 80%

[1]) Um über eine genügende Intensität zu verfügen, wurde eine Apparatur benutzt, die von L. S. Ornstein und J. J. Went, Proc. Amsterdam **35**, 1024, 1932 beschrieben ist.

[2]) J. Weiler, ZS. f. Phys. **68**, 782, 1931.

[3]) C. V. Raman u. K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 23, 1928.

[4]) Käufliches wasserfreies Glycerin wurde durch Hindurchleiten von Stickstoff bei höherer Temperatur während einiger Stunden noch einmal getrocknet; ferner wurde es nachher noch einmal im Vakuum in das Ramangefäß überdestilliert.

Glycerin konnte noch keine Verbreiterung des Rayleighkontinuums innerhalb der Meßgenauigkeit zeigen.

$\eta \cdot 10^3$ für 25° C.

Wasser	8,9
Glycerin	5708
80% Glycerin + 20% Wasser . .	403

Sehr wahrscheinlich wird also das Glycerinmolekül nur wenig anisotrop sein.

Das Streulicht des reinen Glycerins wurde von uns noch eingehend untersucht, um festzustellen, ob das starke Kontinuum ein Ramankontinuum ist oder nicht. Hier waren Aufnahmen mit verschiedenen Filtern notwendig.

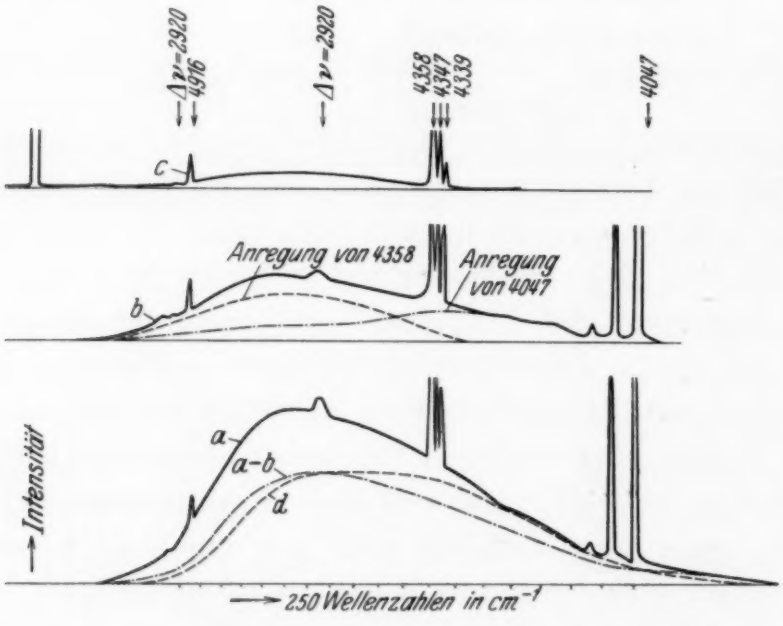


Fig. 2.

In Fig. 2 sind die Resultate, in Intensitäten umgerechnet, eingezeichnet, wobei keine Plattenempfindlichkeitskorrektion angebracht ist, was aber nicht viel schadet, weil wir immer Platten derselben Sorte (Illford Iso Zenith) benutzt haben, und wir nur den Vergleich zwischen zwei Spektren und nicht zwischen zwei verschiedenen Wellenlängen angestellt haben.

Das Spektrum der Fig. 2a bekommt man durch Anregung mit einer gewöhnlichen Hg-Lampe und Glasoptik. Wenn man jetzt zwischen Hg-Lampe und Streugefäß ein Filter stellt, das alle Wellenlängen unterhalb 3800 Å (also auch das starke Hg-Triplett 3663, 3655, 3650 Å) absorbiert,

und für größere Wellenlängen sehr gut durchlässig ist (mehr als 95%), so bekommt man Fig. 2b. Anstatt dieses Filters ist auch noch (Fig. 2c) eine Äsculin- und Chininsulfatlösung benutzt worden, wodurch $\lambda = 4047$ Å vollständig und $\lambda = 4358$ Å teilweise absorbiert wird. Schließlich wurde ein Filter nur durchlässig für 3200 bis 3800 Å verwendet (Fig. 2d), womit eine Fluoreszenzbande im sichtbaren Spektrum photographiert werden konnte. Fig. 2c gibt eine Ramanbande zwischen $\lambda = 4358$ und 4916 Å, die also nur von 4358 Å angeregt sein kann, weil ein meßbares Kontinuum der Lampe bei dieser Intensität der Hg-Linien noch nicht auftritt. In Fig. 2b ist dies Kontinuum in richtiger Größe einzuzeichnen; durch Vergleichung von $\lambda = 4339$ Å in beiden Spektren und durch Abzug bekommt man dann auch das Ramankontinuum von $\lambda = 4047$ (auch die breite Ramanbande $\Delta\nu = 2920\,\mathrm{cm}^{-1}$ tritt jetzt nicht nur von 4358, sondern auch von 4047 Å angeregt auf). Das Intensitätsverhältnis dieser beiden Kontinua stimmt mit demjenigen der anregenden Linien sehr gut überein. Wird endlich noch Fig. 2b von 2a abgezogen, so behält man den Fluoreszenzteil des Kontinuums übrig. Die Form und Stelle dieser so berechneten Fluoreszenzbande stimmt recht gut überein mit der in Fig. 2d gezeichneten Fluoreszenz (die auf gleicher Maximalintensität eingetragen ist, denn hier ist kein absolutes Verhältnis zu bestimmen); nur ist diese letztere etwas nach den kleineren Wellenlängen verschoben. Mit großer Sicherheit ist also ein Ramankontinuum bei Glycerin nachgewiesen. Das kontinuierliche Ramanspektrum ist mit Schwingungen von Molekülkomplexen in Zusammenhang zu bringen[1]), und daher ist es auch leicht zu verstehen, daß Hinzufügen von 20% Wasser eine starke Verringerung des Kontinuums ergibt; für Fig. 2c ist diese Abnahme gemessen und da sinkt die Intensität ungefähr auf die Hälfte. Auch Temperaturerhöhung verringert das Kontinuum.

Im Ramanspektrum von Glycerin sind außerhalb der breiten Ramanbande $\Delta\nu = 2920\,\mathrm{cm}^{-1}$, die auch im Ultrarot durch Lecomte[2]) gemessen ist, noch verschiedene sehr scharfe Ramanfrequenzen zu sehen, die aber im Photogramm nicht mehr deutlich sind. Die Ultrarothalbwertsbreite ist, wie schon mehrfach bei anderen Flüssigkeiten bemerkt ist, sehr viel größer als die Halbwertsbreite der Ramanbande; ein Vergleich ist bei dieser Wellenlänge von 3 μ vollkommen gestattet[3]).

[1]) G. Placzek, Proc. Amsterdam **33**, 832. 1930.
[2]) J. Lecomte, Thèse Paris 1924.
[3]) A. Carrelli u. J. J. Went, l. c.

Übrigens ist es vielleicht noch möglich, die starke Verbreiterung von $\Delta\nu = 2920\,\mathrm{cm}^{-1}$ durch eine zufällige Entartung zu erklären[1]), denn die gemessenen Frequenzen von Glycerin sind[2])

$$\Delta\nu = 485,\ 679,\ 841,\ 923,\ 1080,\ 1466 \text{ und } 2920\,\mathrm{cm}^{-1},$$

und hier hat man

$$2 \cdot 1466 = 2932 \quad \text{und} \quad 1080 + 2 \cdot 923 = 2926.$$

Diese beiden Kombinations- und Obertöne können vielleicht eine Entartung von $\Delta\nu = 2920\,\mathrm{cm}^{-1}$ zur Folge haben, aber mit Sicherheit wäre das nur zu entscheiden, wenn die Frequenzeinordnung von Glycerin vollkommen bekannt wäre.

Herrn Prof. Dr. L. S. Ornstein möchten wir für sein Interesse an dieser Arbeit unseren besten Dank aussprechen.

---

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **71**, 250, 1931.
[2]) A. S. Ganesan u. S. Venkateswaran, Ind. Journ. of Phys. **4**, 196, 1929.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Über die Isotopenuntersuchungen. (Sauerstoff, Neon und Chlor.)

Von **H. Kallmann** und **W. Lasareff** in Berlin-Dahlem.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. September 1932.)

Aus Messungen im Massenspektrographen an CO, H_2O und O_2 wird das Mengenverhältnis von $O_{18} : O_{16}$ zu 1 : 630 bestimmt. In Ne wird eine Masse 23 im Verhältnis 1 : 2000 zu Ne_{20} festgestellt. In HC findet sich eine Masse 40 in Cl. eine Masse 39, beide im Verhältnis 1 : 6000 zu Cl_{36}.

Wir berichten im folgenden über Versuche, die relative Intensität der Isotopen verschiedener Elemente massenspektroskopisch zu bestimmen. Für solche Untersuchungen ist es notwendig, einen Massenspektrographen zu haben, der ein Ionenmaximum von bestimmtem m/e-Wert so scharf wiedergibt, daß die Intensität des Hauptmaximums an der Stelle des benachbarten Isotops schon genügend stark abgeklungen ist. Da die relativen Intensitäten der Isotopen häufig von der Größenordnung einiger 1000stel sind, muß also die Intensität eines bestimmten Ionenmaximums etwa schon auf den 1000. Teil gesunken sein, wenn man von der Masse m zur Masse $m + 1$ übergeht.

Wir haben zu den Isotopenuntersuchungen unseren früher beschriebenen Massenspektrograph benutzt, der es gestattet, auch noch sehr geringe Ionenintensitäten nachzuweisen. Wir haben ihn gegen früher nur dadurch verändert, daß wir vor und hinter dem Magneten engere Spalte eingesetzt haben. Mit Spalten bis zu $\frac{1}{2}$ mm Breite erreichte man dann auch noch bei schwereren Massen (m/e-Wert 40) ein genügendes Auflösungsvermögen. Trotzdem war die Empfindlichkeit des Apparates noch so groß, daß man auch die Isotopen geringer Intensität bequem mit dem Elektrometer nachweisen konnte. Zur Bestimmung der Intensitätsverhältnisse wurde die Empfindlichkeit des Elektrometers in genau kontrollierter Weise verändert.

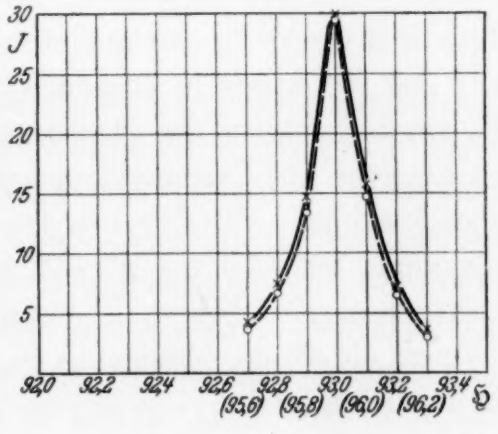


Fig. 1.

Um das Intensitätsverhältnis zweier Ionenmaxima zu bestimmen, ist es zunächst notwendig, nicht nur den größten Elektrometerausschlag für eine bestimmte Ionenart zu bestimmen, man muß vielmehr das ganze Ionenmaximum ausmessen, um erst einmal festzustellen, ob die Form der Intensitätskurve der einzelnen Maxima irgendwie von der Intensität der einzelnen Ionen abhängt. Solche Versuche haben wir an Sauerstoff ausgeführt. Fig. 1 gibt eine solche Messung wieder. Die ausgezogene Kurve stellt die Intensität des Sauerstoffmolekülions mit dem m/e-Wert 32 dar. Als Abszisse ist dabei die Stärke des Magnetfeldes im Massenspektrographen aufgetragen, als Ordinate die Elektrometerausschläge. Die gestrichelte Kurve stellt die Intensitätskurve des Ionenmaximums mit dem m/e-Wert 34 dar, aber mit einer 320mal größeren Empfindlichkeit. (Eigentlich müßte diese gestrichelte Kurve rechts neben der ausgezogenen Kurve liegen, wir haben sie aber zum besseren Vergleich mit der ausgezogenen Kurve so in die Figur eingetragen, daß die Lagen der Maxima der Intensitätskurven zusammenfallen. Die dazugehörigen Magnetfelder sind unten in Klammern angegeben.) Wie man sieht, fallen die Kurven praktisch völlig zusammen, es genügt daher, zur Bestimmung der relativen Intensitäten im wesentlichen die Maxima der einzelnen Intensitätskurven genau festzustellen.

Auf diese Weise haben wir die relativen Isotopenintensitäten in verschiedenen Gasen bestimmt.

Sauerstoff.

Sauerstoff hat nach Angaben von Mecke und Childs[1]) auf Grund bandenspektroskopischer Messungen die Isotopen 16, 17 und 18. Die Intensität von O^{18} ist etwa 600mal kleiner als die von O^{16}, die Intensität von O^{17} etwa 4000mal kleiner. Unsere Anordnung reichte nicht aus, um die Intensität von O^{17} genau zu bestimmen. Das Intensitätsverhältnis zwischen O^{18} und O^{16} wurde in folgenden drei verschiedenen Meßreihen bestimmt. Es wurde zunächst das Massenspektrum von CO aufgenommen. Es ist zu erwarten ein Ionenmaximum $(C^{12}O^{16})^+$ mit dem m/e-Wert 28 und ein Ionenmaximum $(C^{12}O^{18})^+$ mit dem m/e-Wert 30. Außerdem ist ein Ionenmaximum mit dem m/e-Wert 29 zu erwarten, welches von CO-Molekülen herrührt, die ein O^{17} bzw. C^{13} enthalten. Seine Intensität ist aber wesentlich geringer als die des Maximums 30, so daß es bei unseren Messungen nicht in Erscheinung tritt. Das Intensitätsverhältnis der Maxima 28 und 30, die völlig voneinander getrennt waren, ergab sich zu etwa 600.

Eine analoge Messung im Wasserdampf ergab für die Ionenmaxima $(H_2O^{18})^+$ und $(H_2O^{16})^+$ ein Intensitätsverhältnis 1 : 654 (siehe hierzu Fig. 2).

[1]) R. Mecke u. W. H. J. Childs, ZS. f. Phys. **68**, 362, 1931.

Schließlich haben wir noch besonders genaue Messungen im Sauerstoff durchgeführt und das Verhältnis der Ionenmaxima 34 und 32 genau bestimmt. Es ergab sich ein Intensitätsverhältnis von 1 : 320 (siehe Fig. 3), woraus für das Verhältnis O^{18} zu O^{16} der Wert 1 : 640 folgt. Diese Zahlen stellen immer Mittelwerte verschiedener Messungen dar. Aus allen drei Meßreihen ergibt sich als wahrscheinlichster Wert für das Intensitätsverhältnis von O^{18} zu O^{16} 1 : 630, ein Wert, der praktisch mit dem Wert von Mecke und Childs zusammenfällt. Unsere Fehlergrenze dürfte ungefähr $\pm 8\%$ betragen. Als die Arbeit abgeschlossen war, erschien eine Notiz von Aston[1]), der den etwas kleineren Wert von 1 : 536 angibt. Da unsere Messungen mit Ionen verschiedener Art nahezu die gleichen Werte ergaben, möchten wir annehmen, daß bei uns das Intensitätsverhältnis durch die Entladungs-

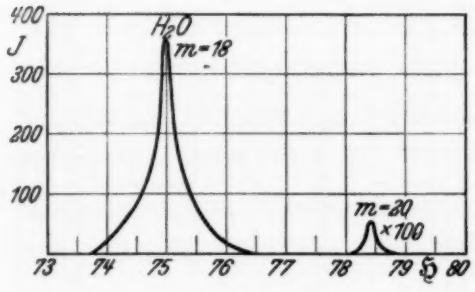


Fig. 2.

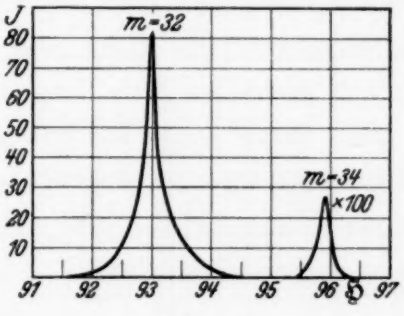


Fig. 3.

bedingungen nicht wesentlich gefälscht ist (siehe auch unter Neon). Eine Messung mit dem Ion des Sauerstoffatoms selber war uns nicht möglich, da die Apparatur immer Spuren von Wasserdampf enthält und so auch schon ohne Vorhandensein von Sauerstoff die Ionenmaxima mit dem m/e-Wert 18 auftreten.

Neon.

Mit derselben Anordnung und derselben Methode wurde das Massenspektrum des Neons aufgenommen. Das Resultat der Messung ist in Fig. 4 wiedergegeben. Da sehr viele Messungen über die relativen Intensitäten der Neonisotope vorliegen, war es möglich, durch Vergleich unserer Resultate mit denen anderer Arbeiten festzustellen, inwieweit unsere Anordnung zuverlässige Resultate ergab. Insbesondere konnte dadurch nochmals festgestellt werden, daß ein spezieller Einfluß der Entladungsbedingungen auf die Intensitätsverhältnisse der Isotopen in unserer Anordnung nicht vorhanden war. Wir erhielten für die relativen Intensitäten

$$Ne^{20} : Ne^{21} : Ne^{22} = 93{,}7 : 1 : 9{,}75$$

[1]) F. W. Aston, Nature **130**, 21, 1932.

in guter Übereinstimmung mit dem spektroskopischen Wert für $Ne^{22} : Ne^{20}$ und dem massenspektrographischen Wert für $Ne^{21} : Ne^{20}$. Außer den genannten Isotopen haben wir auch immer im Ne ein Ion mit der Masse 23 beobachtet, und zwar mit einer relativen Intensität zu Neon 20 von 1 : 2000. Die von uns gefundene Masse 23 trat nur bei Füllung unserer Apparatur mit Neon auf und ihre Intensität stand immer in einem konstanten Verhältnis zur Intensität des Neons 20. Aus diesen Gründen möchten wir annehmen, daß das an der Stelle 23 vorhandene Maximum vielleicht von einem Neonisotop 23 herrührt[1]). Man könnte allerdings auch annehmen, daß die Masse 23 von einem Gebilde $(Ne^{22}H)^+$ herrührt. Ausschließen können wir die Bildung nicht. Dagegen scheint uns aber die Tatsache zu sprechen, daß solche Anlagerungen in solcher Stärke bei anderen Edelgasen (He, Ar) nicht gefunden worden sind.

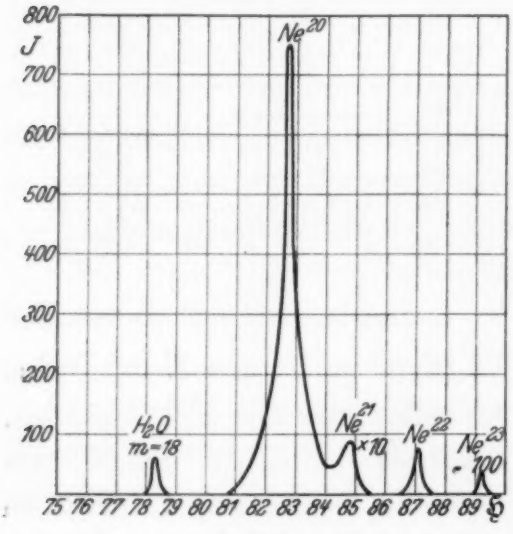


Fig. 4.

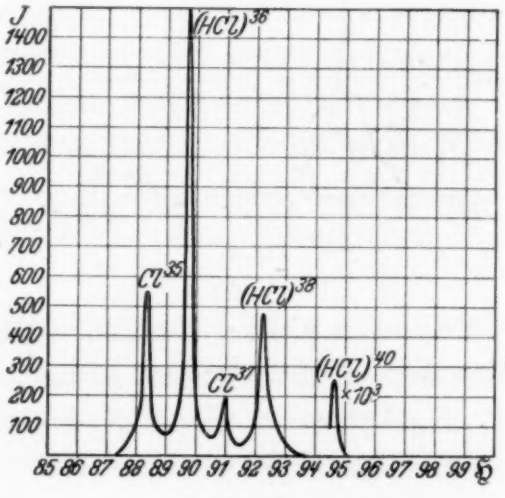


Fig. 5.

Chlor.

Wir haben ferner noch die Isotopen des Chlors untersucht. Zunächst haben wir die Messungen am HCl durchgeführt. Das Massenspektrum des HCl ist in Fig. 5 gegeben. Neben den Maxima $(HCl)^{36}$ und $(HCl)^{38}$ ist ein Maximum der Masse 40 aufgetreten mit der relativen Intensität $J^{38} : J^{40} = 1 : 1920$ (Fig. 5). Es ist naheliegend, diesem Maximum das Ion HCl^{39} zuzuordnen. Ein Chlorisotop Cl^{39} wurde zuerst von Becker[2]) und von Hettner und Böhme[3]) bei der Untersuchung der ultraroten Banden von HCl nachgewiesen. Ashley und Jenkins[4]) konnten

[1]) Vgl. G. Hertz, ZS. f. Phys. **79**, 117, 1932.
[2]) H. Becker, ebenda **59**, 601, 1930.
[3]) G. Hettner u. J. Böhme, ebenda **72**, 95, 1931.
[4]) M. Ashley u. F. A. Jenkins, Phys. Rev. **37**, 1712, 1931.

dieses Isotop in den ultravioletten Absorptionsbanden von AgCl nicht finden und haben als obere Grenze für die relative Häufigkeit $Cl^{39} : Cl^{37}$ den Wert 1 : 1000 angegeben. Die Eindeutigkeit der Zuordnung des Maximums der Masse 40 zu dem Molekül (HCl^{39}) wird zunächst durch das Bedenken beeinträchtigt, es könne sich in diesem Fall um eine Anlagerung von H-Atomen an $(HCl)^{38}$ oder um irgendeine Verunreinigung handeln. Gegen die Annahme einer Anlagerung eines H-Atoms spricht zunächst der Umstand, daß ein Maximum an der Stelle 39 nicht gefunden wurde.

Zur weiteren Klärung dieser Frage haben wir im HCl noch die negativen Chlorionen untersucht, also die Maxima der Massen 35, 37 usw. Man könnte auch mit den positiven Chlorionen, die immer in dem Massenspektrum des HCl mit auftreten, messen. Aber die an der Stelle 39 zu erwartende Intensität ist so klein, daß sie in unserer Anordnung neben dem starken Maximum 38 nicht mehr gut nachweisbar war. Bei den negativen Ionen aber, wo keine HCl-Ionen vorhanden sind, zeigte sich deutlich ein Maximum der Masse 39 mit der relativen Intensität $J^{39} : J^{37} = 1 : 1850$. Da dies Intensitätsverhältnis mit dem für J^{38} zu J^{40} gefundenen innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmt, möchten wir die gefundenen Massen 40 bzw. 39 auf ein Chlorisotop 39 zurückführen. Die relativen Intensitäten der Chlorisotope würden demnach betragen:

$$Cl^{39} : Cl^{37} : Cl^{35} = 1 : 1850 : 6000\,[1]).$$

Die von Hettner und Böhme beobachtete schwache Andeutung eines weiteren Maximums in dem HCl-Absorptionsspektrum, die von ihnen versuchsweise auf Cl^{40} zurückgeführt wurde, ist in dem von uns aufgenommenen HCl-Massenspektrum nicht aufgetreten; als obere Grenze für $Cl^{40} : Cl^{37}$ können wir 10^{-4} angeben.

---

[1]) In einer während der Korrektur erschienenen Arbeit von J. D. Hardy und G. Sutherland wird als obere Grenze für die Häufigkeit $Cl^{39} : Cl^{35}$ der Wert 1 : 1600 angegeben.

Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. IV

Plastizitätsbeginn gleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen.

Von **Karl Hans Dommerich** in Halle a. d. S.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1932.)

Es werden über die ganze Länge *gleichmäßig abgelöste* Steinsalzstäbchen hergestellt und daran Festigkeitsversuche ausgeführt. — Für die Rhombendodekaedergleitung belastungsfrei gleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen der Orientierungen [100], [110] und [112] wird die *exakte Gültigkeit des Gesetzes von der Konstanz der Grenzschubspannung an der Streckgrenze* nachgewiesen.

§ 1. Aufgabe.

Die bisherigen Mitteilungen der vorliegenden Arbeitenreihe[1]) betreffen Ablösungsversuche, bei denen die lotrecht angeordneten Kristallstäbchen merklich *ungleichmäßige*, sanduhrartige Ablösungsformen ergaben. Beim Übergang von maximaler Ablösung im Niveau eines ruhenden Wasserspiegels (Heine, Sperling) zur Wirkung des Flüssigkeitsinnern — durch Überschichten mit anderen Flüssigkeiten (Rexer) oder langsamer Hebung des Flüssigkeitsspiegels (Sperling) — zeigten sich langgestrecktere Ablösungsformen mit deutlich veränderten Zugfestigkeiten. Zur Beseitigung dieses Einflusses der Ablösungsgestalt war eine *vollkommen gleichmäßige Ablösung* notwendig, deren Verwirklichung im folgenden (§ 2) beschrieben wird.

In den früheren Mitteilungen wurde gezeigt, daß der Mechanismus der plastischen Verformung im Bewässerungsversuch mit jenem des Trockenversuchs grundsätzlich übereinstimmt und daß auch für die Bewässerungszugfestigkeit das Sohnckesche Normalspannungsgesetz erfüllt ist (Sperling). Zugleich ergaben sich Anhaltspunkte dafür, daß der Beginn deutlicher Plastizität für trockenes und bewässertes Material zusammenfällt. Daraufhin war zu vermuten, daß das Schmidsche Schubspannungsgesetz für die *Orientierungsabhängigkeit von Bewässerungsstreckgrenzen* ebenso maßgebend sei, wie für Trockenstreckgrenzen[2]). Dies konnte im folgenden (§ 3) um so leichter überprüft werden, als für die exakte Bestimmung von Bewässerungsstreckgrenzen gerade gleichmäßig abgelöste Versuchsstäbchen besonders geeignet sein mußten.

[1]) U. Heine, ZS. f. Phys. **68**, 591, 1931 (Ablösungsversuche an NaCl und KCl in ruhendem Wasserspiegel); E. Rexer, ebenda **72**, 613, 1931 (Einfluß verschiedener Lösungsmittel und ihrer Ablösungsformen); G. F. Sperling, ebenda **74**, 476, 1932 (Orientierungsabhängigkeit der Zugfestigkeit trockener und bewässerter Steinsalzkristalle).

[2]) Vgl. für KCl- und KBr-Kristalle: W. Schütze, ZS. f. Phys. **76**, 151, 1932.

§ 2. Versuchseinrichtung.

Um eine vollkommen gleichmäßige Ablösung herbeizuführen, wurde der Kristall waagerecht angeordnet und innerhalb des Lösungsmittels mit konstanter Geschwindigkeit um seine Längsachse gedreht. Die benutzte Versuchseinrichtung zeigt Fig. 1. Der Antriebsteil und der Belastungsteil der Anordnung sind so gelagert, daß die Achsen der beiden zur Aufnahme des Kristallstäbchens bestimmten Fassungen mit der horizontalen Drehachse der Apparatur genau zusammenfallen. Das Ablösungsgefäß, ein

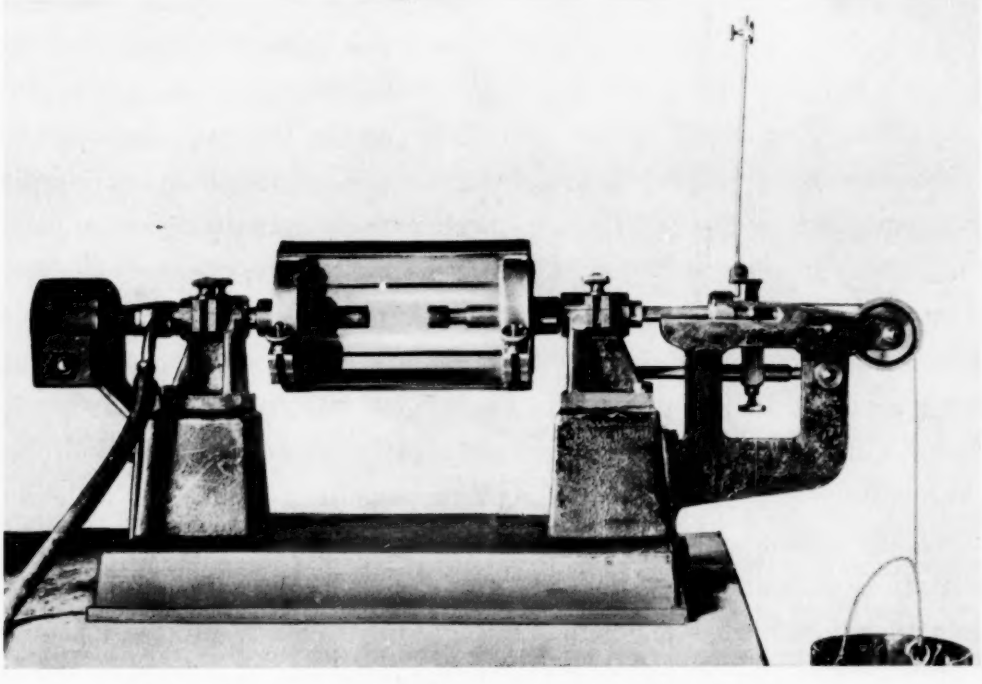


Fig. 1. Versuchseinrichtung zur gleichmäßigen Ablösung belasteter oder unbelasteter Salzkristalle.

aufklappbarer Zylinder von etwa 300 cm^3 Inhalt, überträgt den Antrieb auf die Belastungsseite, wodurch jede Verdrehung des Probestäbchens ausgeschlossen wird[1]).

Die Fassung der Antriebsseite ist mit einer weiten, der Zu- oder Abfuhr von Lösungsmitteln dienenden Bohrung versehen, in welcher überdies ein für den Druckausgleich zwischen Zylinder und Außenraum bestimmtes Röhrchen verlegt ist. Die Mündungsrohre dieser beiden Verbindungen sind innerhalb des Zylinders an einem um die Fassung drehbaren Ring in einander entgegengesetzter Richtung angebracht; ein daran befindliches

[1]) Die Ausführung der Apparatur ist durch Herrn Hermann Strauss, Mechaniker des Instituts für theoretische Physik, besorgt worden.

Bleigewicht sorgt dafür, daß die Luftleitung auch bei Drehung der Fassungen nach oben gerichtet bleibt (vgl. Fig. 2). Ähnlich ist dafür gesorgt, daß die Zu- oder Abfuhr von Lösungsmitteln auch bei gedrehter Apparatur stattfinden kann.

Die Fassung der Belastungsseite befindet sich in einer genau ausgeschliffenen Hülse mit einem Längsschlitz, der bei Belastung als Längsführung für einen an der Fassung befindlichen Stift dient. Die Übertragung der Belastung erfolgt am äußeren Ende der Fassung durch ein in einer Kapsel befindliches Kugellager. Die Belastung selbst konnte mittels eines Schwimmers innerhalb weiter Grenzen stetig und stoßfrei verändert werden. Zur Bestimmung der jeweiligen Verlängerung des belasteten Probestäbchens diente eine mit einem Spiegel versehene Fühlhebelvorrichtung, die durch die am äußeren Ende der Fassung befindliche, an der Drehung der Apparatur nicht teilnehmende Kapsel betätigt wurde. Die damit optisch erzielte Vergrößerung betrug das 1050fache; durch Zwischenschaltung eines zweiten Fühlhebels konnte sie auf das 140000fache gesteigert werden.

Der maximale Abstand der Kristallfassungen betrug 36 mm, die benutzten Stäbchen waren 15 bis 25 mm lang, ihre Anfangsquerschnitte betrugen meist 4 bis 8 mm^2. Die Fassungen waren konisch ausgebohrt, was beim Einkitten (Siegellack) eine selbsttätige Zentrierung herbeiführte; das Anklemmen und Dichten des Ablösungsgefäßes war zur Vermeidung einer Verdrehungsbeanspruchung des Stäbchens noch vor dem Erhärten des Kittstoffs vorzunehmen. Die Füllung des Zylinders mit Lösungsmitteln (Wasser oder verdünnte Salzlösung) erfolgte nur so weit, daß die Fassungen bedeckt waren. Der Antrieb der Apparatur wurde durch einen kleinen Motor bewirkt; die Umdrehungsgeschwindigkeit des Ablösungsgefäßes war regulierbar und wurde meist auf elf Umdrehungen pro Minute eingestellt. Bei *unbelasteter* Ablösung ergaben sich hierbei über die ganze Länge *gleichmäßig-zylindrische Ablösungsformen* (Fig. 2). War der gewünschte Ablösungsgrad erreicht, so wurde das Lösungsmittel durch gesättigte Salzlösung ersetzt und nun erst der Festigkeitsversuch angestellt. Wenn bei *belasteter* Ablösung der Beginn des plastischen Fließens heranrückte, wurde das Lösungsmittel (Salzlösung) allmählich durch konzentrierte Lösung ersetzt, so daß auch hier beim Eintritt des Reißens praktisch keine weitere Ablösung stattfand und besondere Maßnahmen zur schnellen Konservierung der Reißquerschnitte entbehrlich waren. Während des Austausches des Lösungsmittels blieb der Kristall stets vollkommen bedeckt; durch Verwendung großer Vorratsgefäße waren alle Temperaturstörungen ausgeschaltet.

Bei den Festigkeitsversuchen mit der beschriebenen Anordnung ist es notwendig, die zwischen der beweglichen Kristallfassung und der umgebenden Hülse vorhandene Reibung zu berücksichtigen. Die Haftreibung wurde durch Belastung mit dem Schwimmer zu 47 g ermittelt, die Gleitreibung ergab sich ähnlich, sowie durch Eichung mittels einer in die Fassungen eingekitteten Feder, zu 32 ± 1 g; die angegebene Unsicherheit entspricht der vom Schwimmer zugelassenen Ablesegenauigkeit für die Belastungen und hat sich für alle Festigkeitsergebnisse als belanglos gezeigt. Die Gleitreibung stellt offenbar die Nullage der dynamischen Kristallbelastung dar; ihre Konstanz wurde durch mehrere Kontrollen pro Tag überprüft.

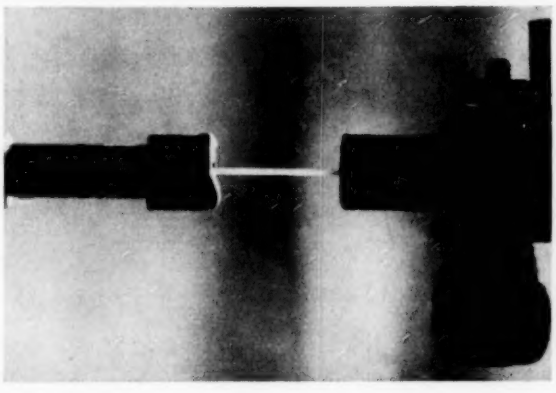


Fig. 2. Gleichmäßig abgelöstes Steinsalzstäbchen. Die rechte Fassung zeigt oben das Rohr der Luftzuführung, die Zu- oder Abfuhr von Lösungsmittel erfolgt durch das rechts unten sichtbare Bleigewicht.

Die Querschnittsmessung der Reißstücke erfolgte mittels Okularmikrometer und gab an den Reißstücken des gleichen Stäbchens stets übereinstimmende Ergebnisse. Außer gewöhnlichen Würfelspaltstäbchen wurden auch Dodekaeder-, Oktaeder- und Triakisoktaederstäbchen untersucht (Zugrichtungen [110], [111], [112]), die durch Sägen erhalten wurden und wegen der späteren Ablösung der verfestigten Oberflächenschicht keine weitere Vorbehandlung zu erfahren brauchten (Sperling). An allen bis zum Zerreißen geprüften Stäbchenarten ([100], [110], [111]) traten meßbare Verdrehungen der Würfelreißflächen gegen die ursprüngliche Lage zur Zugrichtung auf. Die Bestimmung des Reißwinkels ermöglichte die Berechnung der wahren Reißnormalspannung N_w senkrecht zur Würfelreißebene; auf Grund des auch hier wieder bestätigten Normalspannungsgesetzes (vgl. Tabelle 3) sind im folgenden allein die Normalspannungswerte angegeben. In den meisten Fällen wurden unter gleichen Bedingungen mindestens je zehn Einzelversuche angestellt.

Die zum Vergleich ausgeführten Versuche an unbewässerten Würfelspaltstäbchen wurden mit einer anderen Zerreißvorrichtung vorgenommen. Weiterhin wurden Vergleichsversuche auch mittels der früher benutzten lotrechten Ablösungsanordnung an belasteten Würfelspaltstäbchen angestellt (Heine, Sperling), die die damaligen Ergebnisse bestätigten.

Tabelle 1.
Grenznormalspannung N_w unbelastet und belastet abgelöster Würfelstäbchen.

Kristall-material Nr.	Herkunft des Kristallmaterials	Trockenversuche		Bewässerungs-Grenznormalspannungen N_w in g/mm²					
				Gleichmäßig abgelöste Stäbchen				Ungleichmäßig abgelöste Stäbchen	
		Streck-grenze S_t	Zerreiß-normal-spannung N_t	Unbelastet abgelöst	Abgelöst unter Belastung				
					100 g	200 g	300 g	72 g	
		g/mm²	g/mm²						
13 I	Staßfurt	(1200)	1200 ± 57	2400—5400	—	4640—12380	—	—	
10 I	„	359 ± 8	408 ± 6	2150—6000	4575— 9340	2900— 8140	6940—11800	—	
8 VI	Heilbronn	369 ± 16	391 ± 24	2040—4070	3520—11640	3825— 8320	7200—13850	—	
8 VII a	„	380 ± 4	479 ± 9	900—2800	2500— 9200 (18 700)	2700— 5060	3000— 7350	—	
8 VII b	„	388 ± 5	480 ± 5	1000—5200 (30 000)	—	—	—	—	
7 I	„Kaliforschung"	(423)	423 ± 15	600—1400	—	—	—	4980 ± 157	
4	„Seemann I"	170 ± 4	259 ± 16	—	—	—	—	7040 ± 470	

§ 3. Ergebnisse.

A. Bewässerungszugfestigkeit unbelastet und belastet abgelöster Würfelstäbchen (Tabelle 1). Im Gegensatz zu den *ungleichmäßig* abgelösten Stäbchen ergaben die *gleichmäßig abgelösten* fast ausschließlich so stark streuende Festigkeitswerte, daß eine scharf definierte oder auch nur eine bestimmte mittlere Zerreißnormalspannung N_w *nicht* angegeben werden kann. Bei den *gleichmäßig* abgelösten Stäbchen sind die *belastet abgelösten* von den *unbelastet abgelösten* durch das Auftreten einer *Einschnürung* und durch deutlich *größere Festigkeitswerte* unterschieden. Ein Einfluß des Kristallmaterials, der Größe der Reißquerschnitte oder der Belastungsgröße[1])

[1]) An den belastet abgelösten Stäbchen des Kristallmaterials Nr. 8 VIIa war für 300 g Belastung die Einschnürung weniger ausgeprägt als für 100 g und 200 g, dagegen die plastische Gesamtdehnung etwa viermal so groß. An anderem Kristallmaterial wurde ein derartiges Verhalten nicht beobachtet. — Bei den früher untersuchten, ungleichmäßig abgelösten Stäbchen konnte die Unabhängigkeit der Bewässerungszugfestigkeit von der Belastungsgröße sehr überzeugend nachgewiesen werden (G. F. Sperling, a. a. O. § 8), dagegen schien ein Einfluß des Kristallmaterials angedeutet (U. Heine, a. a. O.).

ist nicht erkennbar. Die Bewässerungsfestigkeiten sind im allgemeinen von der gleichen Größenordnung wie jene der hier und früher untersuchten ungleichmäßig abgelösten Stäbchen. Bei den zwei aufgetretenen extremen Einzelwerten (18700 und 30000 g/mm²) blieb die Bestimmung des Reißwinkels etwas unsicher.

Die maximalen plastischen Dehnungen der unbelastet gleichmäßig abgelösten Stäbchen betrugen 40 bis 45%.

B. Trockenstreckgrenze und Bewässerungsstreckgrenze von Würfelstäbchen (Tabelle 2). Als Trockenstreckgrenze S_t wurde jene Spannung festgestellt, bei der zwischen gekreuzten Nicols die ersten doppelbrechenden Gleitschichten auftreten[1]). Die Bestimmung einer Bewässerungsstreckgrenze S_w wurde ausschließlich an unbelastet abgelösten Stäbchen mit Querschnitten von 0,06 bis 1,53 mm² ausgeführt und hierzu jene Spannung ermittelt, bei welcher der die Dehnung vergrößernde Lichtzeiger die erste *sprungweise* Verschiebung aufwies. Die Geschwindigkeit der Laststeigerung betrug bei diesen Versuchen 17 g/sec, die Lichtmarke befand sich, visuell beurteilt, stets bereits in *gleichförmiger* Bewegung, bevor die erste sprungweise Änderung auftrat. Dadurch erscheint gesichert, daß der Haftreibung zwischen Hülse und beweglicher Kristallfassung in diesem Versuchsstadium keine Bedeutung zukam und tatsächlich nur die Gleitreibung bei der Berechnung der Kristallbelastung zu berücksichtigen war. Eine unabhängige Bestätigung dafür ergab sich aus der Feststellung, daß die bemerkenswerte Reproduzierbarkeit der Bewässerungsstreckgrenzen in Tabelle 2 erheblich beeinträchtigt würde, wenn der Berechnung an Stelle der Gleitreibung die Haftreibung zugrunde gelegt wird.

Tabelle 2.

Trockenstreckgrenze S_t und Bewässerungsstreckgrenze S_w unbelastet gleichmäßig abgelöster Würfelspaltstäbchen.

Kristallmaterial Nr.	Herkunft des Kristallmaterials	Trockenwerte in g/mm²		Bewässerungswerte in g/mm²	
		Streckgrenze S_t	Zerreißnormalspannung N_t	Streckgrenze S_w	Zerreißnormalspannung N_w
7 I	„Kaliforschung"	(423)	423 ± 15	448 ± 13	600—1400
8 VI	Heilbronn	369 ± 16	391 ± 24	380 ± 13	2040—4070
8 VIII	„	401 ± 12	618 ± 19	430 ± 28	(~ 5200)[2])
14	Friedrichshall	332 ± 8	370 ± 12	351 ± 21	2800—7700

[1]) Vgl. auch W. Metag, ZS. f. Phys. **78**, 363, 1932, § 2.

[2]) Berechnet aus Versuchen an belastet abgelösten Dodekaeder- und Oktaederstäbchen (Tabelle 3).

Tabelle 2 belegt, daß *Trockenstreckgrenze S_t und Bewässerungsstreckgrenze S_w innerhalb der Fehlergrenzen miteinander übereinstimmen,* wobei der Bewässerungsmittelwert, dem Bestimmungsverfahren entsprechend, stets etwas über dem Trockenmittelwert gelegen ist. Wenn keine Trockenstreckgrenze vorhanden ist (Nr. 7 I), liegt die Bewässerungsstreckgrenze daraufhin tatsächlich über der Trockenfestigkeit.

C. Orientierungsabhängigkeit der Bewässerungsstreckgrenze (Tabelle 3). Die ausgezeichnete Konstanz der Grenzschubspannung $\mathfrak{S}_w$ für die Gleitrichtung in den Rhombendodekaeder-Gleitebenen an der Bewässerungsstreckgrenze S_w zeigt, daß das Schmidsche *Schubspannungsgesetz auch für den Verformungsmechanismus bewässerter Kristalle zutrifft.*

Tabelle 3.

Orientierungsabhängigkeit der Streckgrenze unbelastet gleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen.

Kristallmaterial Nr.	Herkunft des Kristallmaterials	Trockenwerte in g/mm² für Zug ∥ [100]		Zugrichtung	Bewässerungswerte in g/mm²		
		Streckgrenze S_t	Zerreißnormalspannung N_t		Streckgrenze S_w	Grenzschubspannung an der Streckgrenze $\mathfrak{S}_w$	Zerreißnormalspannung N_w ( ) belastet abgelöst
8 VIII	Heilbronn	401 ± 12	618 ± 19	[100]	430 ± 28	215 ± 14	(300 g) (∼ 5200)
				[110]	892 ± 46	223 ± 12	(300 g) 5130 ± 420
				[111]	1540 ± 68	—	(300 g) 5290 ± 380
14	Friedrichshall	332 ± 8	370 ± 12	[100]	351 ± 21	176 ± 11	2800—7700
				[110]	714 ± 51	179 ± 13	(200 g) 3850—9800
				[112]	1012 ± 44	179 ± 8	—

Das Bestehen einer gut definierten *Bewässerungsstreckgrenze für Oktaederstäbchen* beweist, daß bei homogener Beanspruchung in der [111]-Richtung ebenso wie für ungleichmäßig abgelöste Oktaederstäbchen[1]) plastische Verformung möglich ist, die hier allerdings nicht mehr durch Rhombendodekaedergleitung zustande kommen kann[2]). Das Vorhandensein dieser plastischen Verformung war überdies auch an der Einschnürung unter Belastung gleichmäßig abgelöster Oktaederstäbchen erkennbar, die, zusammen mit ähnlich behandelten Dodekaederstäbchen, erneut eine gute Bestätigung des Sohnckeschen Normalspannungsgesetzes für die Bewässerungszugfestigkeit ergeben haben.

---

[1]) G. F. Sperling, a. a. O., § 9.

[2]) E. Rexer, ZS. f. Phys. **76**, 735, 1932, § 8, konnte an unbewässerten Oktaederstäbchen nach dem *Druck*versuch *Würfelflächen*gleitung feststellen.

§ 4. Diskussion der Ergebnisse.

Durch den Nachweis der exakten Gültigkeit des Schmidschen Schubspannungsgesetzes für den Plastizitätsbeginn des bewässerten Steinsalzes wird der letzte noch ausständige, *quantitative* Beleg dafür erbracht, *daß der Verformungsmechanismus des unbewässerten und des bewässerten Kristalls grundsätzlich der gleiche ist* (Sperling).

Die Untersuchung *gleichmäßig* abgelöster Kristallstäbchen hat ferner zur Aufklärung des Einflusses der Ablösungsform auf die Festigkeitsdaten beigetragen: Beim Übergang von den ungleichmäßigsten Ablösungskörpern (Heine, Sperling) über langgestrecktere (Rexer) zu den hier geprüften gleichmäßigen Ablösungsformen *nehmen die Höchstwerte der Bewässerungs-Zerreißnormalspannungen zu, gleichzeitig aber auch* in sehr erheblichem Maße *die Streuungen der Versuchswerte.* Die Zunahme der Höchstwerte ist offenbar mit der homogeneren Gestaltung der Spannungsverteilung im Probestäbchen in Verbindung zu bringen, die Zunahme der Streuung mit der trivialen Vermehrung des Einflusses der Kristallbaufehler, die durch die Vergrößerung der Länge der Stäbchenteile geringster Ablösungsquerschnitte bedingt wird.

Während ältere, nicht völlig einwandfreie Versuche eine Übereinstimmung der Zugfestigkeiten belastet und unbelastet ungleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen ergeben hatten[1]), zeigte sich an den hier geprüften gleichmäßig abgelösten Stäbchen eine deutliche Verschiedenheit (Tabelle 1). Sie könnte damit zusammenhängen, daß die Belastungsgeschwindigkeit der unbelastet abgelösten Stäbchen mit etwa 100 g/mm² · sec hier erheblich größer war als die der belastet abgelösten mit durchschnittlich 5 g/mm² · sec, da auch bei unbewässertem Steinsalz eine Zunahme der Reißfestigkeiten bei abnehmender Belastungsgeschwindigkeit auftritt[2]). Mit Rücksicht auf die bei belastet abgelösten Stäbchen ausnahmslos gefundene Einschnürung wäre aber auch ein unmittelbarer Einfluß der Ablösung während des Zugversuchs denkbar, was durch weitere Versuche zu entscheiden sein wird.

In einer nach Abschluß der vorliegenden Versuche (Anfang April 1932) erschienenen Arbeit sind von Piatti Beobachtungen an belastet abgelösten

[1]) E. Schmid u. O. Vaupel, ZS. f. Phys. **56**, 308, 1929; vgl. dazu U. Heine, a. a. O., § 2 und G. F. Sperling, a. a. O., § 8.

[2]) G. F. Sperling, a. a. O., § 3; H. Schönfeld, ZS. f. Phys. **75**, 472, 1932, Tabelle 5.

Steinsalzkristallen mitgeteilt worden[1]). Es wurde die ältere, lotrechte Anordnung der Stäbchen beibehalten, durch periodische Hebung und Senkung des Wasserspiegels jedoch erreicht, daß die Kristalle wenigstens über ein längeres Stück eine genügend gleichmäßige Ablösung erfuhren. Die Ergebnisse stimmen qualitativ mit den hier an belastet abgelösten Stäbchen erhaltenen überein: Einschnürungen, große Streuung der Festigkeitsdaten, Größenordnung der Höchstwerte. Dagegen konnten bei Piatti keine reproduzierbaren Bewässerungsstreckgrenzen erhalten werden, auch stellen die mitgeteilten Bewässerungszugfestigkeiten keine wahren Spannungen dar, nachdem sie einfach als Quotienten von Last und Reißquerschnitt berechnet sind, ohne daß eine Messung und Berücksichtigung der zum Teil sehr erheblichen Reißwinkel (bis 30°) stattfand. So ist z. B. der von Piatti angeführte vereinzelte, abnorm hohe Zugfestigkeitswert von 680000 g/mm² nach seinen eigenen Angaben auf eine in der Zugrichtung wirksame Spannung von etwa 400000 g/mm² zu berichtigen. Da dieses ungewöhnliche Verhalten an einem Steinsalzstäbchen mit Translationsstreifen und makroskopischen Einschlüssen auftrat[2]), bleibt übrigens fraglich, ob es mit den Eigenschaften reinen Steinsalzes in Verbindung zu bringen ist. Jedenfalls aber stimmen die daraus von Piatti gezogenen Folgerungen mit der in dieser Arbeitenreihe von Anfang an vertretenen Auffassung überein, daß die Eigenschaften bewässerter Steinsalzkristalle ausschließlich auf eine außerordentliche Steigerung ihres *Plastizitäts*vermögens und die damit verbundenen *Verfestigungswirkungen* zurückzuführen ist. Einen besonders eindrucksvollen Beweis dafür bedeutet die *Bewässerungsplastizität der Oktaederstäbchen*[3]) (Tabelle 3), da *unbewässertes* Steinsalz für Zug senkrecht zur Oktaederebene *keine* sicher nachweisbare Plastizität besitzt.

Zusammenfassung.

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die eine über die ganze Länge völlig gleichmäßige Ablösung von Kristallstäbchen ermöglicht und an diesen gleichzeitig Zugversuche anzustellen erlaubt.

Beim Übergang von ungleichmäßig zu gleichmäßig abgelösten Steinsalzstäbchen steigen die Höchstwerte der Bewässerungs-Zerreißnormalspannungen an, bei gleichzeitiger Zunahme des Streubereiches sämtlicher

[1]) L. Piatti, Cim. **9**, 102, 1932; ZS. f. Phys. **77**, 401, 1932.

[2]) Vgl. Cim. **9**, 102, 1932, Schlußbemerkung auf S. 124; im deutschen Auszug dieser Arbeit (a. a. O). ist diese Angabe unterdrückt.

[3]) Siehe A. Smekal, Phys. ZS. **32**, 187, 1931.

Versuchswerte. Unter Belastung gleichmäßig abgelöste Stäbchen zeigen höhere Zerreißspannungen als unbelastet abgelöste.

Die Streckgrenze von belastungsfrei gleichmäßig abgelösten Steinsalz-Würfelspaltstäbchen stimmt für die untersuchten Kristallarten natürlicher Entstehung innerhalb der Fehlergrenzen mit jener des unbewässerten Kristallmaterials überein.

Für die Orientierungsabhängigkeit der Streckgrenze belastungsfrei gleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen zeigt sich das Gesetz von der Konstanz der Grenzschubspannung für die Rhombendodekaedergleitung des Steinsalzes exakt erfüllt.

Die vorliegende Arbeit wurde von Herrn Prof. A. Smekal angeregt.

Halle a. d. Saale, Institut für theoretische Physik, November 1932.

(Mitteilung aus dem Heinrich Hertz-Institut für Schwingungsforschung.)

Über die Querleitfähigkeit in festen Dielektriken.

Von **W. Hubmann** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. November 1932.)

Zur physikalischen Klärung der Leitfähigkeitszunahme in festen Isolierstoffen bei hohen Feldstärken wird die Leitfähigkeit senkrecht zu einem hohen Feld untersucht.

Die Stromspannungscharakteristik der festen Isolierstoffe verläuft nicht linear; bei höheren Feldstärken nimmt die Leitfähigkeit bekanntlich allmählich zu. Die Beziehungen zwischen Strom (Leitwert) und Feldstärke sind schon vielfach untersucht worden. Für die physikalische Klärung der Erscheinung ist es von Bedeutung zu wissen, ob die Zunahme der Leitfähigkeit an die Richtung des hohen Feldes gebunden ist, oder ungerichtet, in jeder Richtung gleichmäßig erfolgt. Es wurde daher die Querleitfähigkeit, d. h. die Leitfähigkeit senkrecht zu einem hohen Feld näher untersucht. Diese Arbeit geht auf eine Anregung von Herrn Dr. Gemant zurück, von dem bereits halbleitende Flüssigkeiten in dieser Weise untersucht[1]) wurden.

Versuchsanordnung. Zwischen zwei plattenförmigen Elektroden *PP* wird ein hohes Feld *U* angelegt; in der Mittelebene befinden sich in geringem Abstand zwei parallele Drähte *DD*, zwischen denen die Leitfähigkeit mit Hilfe einer kleinen Hilfsspannung *u* bestimmt wird. Es läßt sich nicht vermeiden, daß infolge der Ausbauchung des Feldes zwischen den Drähten auch eine Komponente in Richtung des Feldes vorhanden ist, so daß auch der Längseffekt (Erhöhung der Leitfähigkeit in Richtung des Hauptfeldes) den Meßkreis beeinflußt.

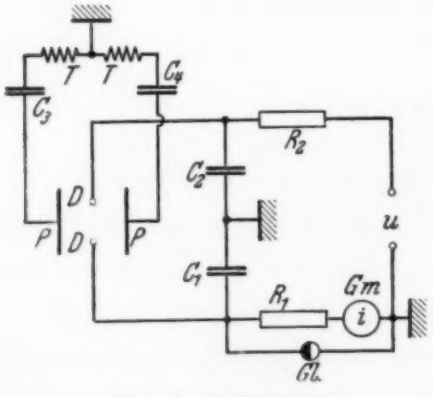


Fig. 1. Schaltung.

Schaltung (s. Fig. 1). Um Polarisationserscheinungen möglichst zu vermeiden und eine einwandfreie Trennung von Hoch- und Hilfsspannung zu ermöglichen, wird für das hohe Feld Wechselspannung, für den Meßkreis Gleichspannung verwendet. Der Strom wird mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer (10^{-9} bis 10^{-4} Amp.)

[1]) A. Gemant, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **7**, Heft 1, S. 134, 1928.

gemessen. Die Hochspannung ist in der Mitte geerdet, so daß auch der Hilfskreis an Erde liegt. Um das Querfeld nicht zu beeinflussen, wird die Gleichspannung durch die Kondensatoren C_3 und C_4 (etwa 1000 cm) gegen die Transformatoren blockiert. Wechselstrom, der durch unsymmetrische Anordnung auf die Drähte gelangt, wird durch die Kondensatoren C_1 und C_2 (0,1 μF), die die Schutzwiderstände R_1 und R_2 überbrücken, zur Erde abgeleitet. Das Galvanometer ist außerdem durch eine Glimmlampe *Gl*, die parallel zu $R_1 = 5\,\mathrm{M\Omega}$ liegt und bei einer Spannung von 180 Volt (entsprechend $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ Amp.) anspricht, gegen Überlastung beim Durchschlag einer Probenhälfte gesichert. Die Hochspannung wird von zwei gleichen, sekundär in Reihe, primär parallel geschalteten Transformatoren *TT* geliefert, die Niederspannung u bis 200 Volt einer Batterie, 500 und 1000 Volt einem kleinen Gleichrichter entnommen.

Versuchsstoffe. Zunächst wurden Salzschmelzen (Lithiumbromid, Natriumnitrat) untersucht. Eine fertige Elektrodenanordnung wurde in das geschmolzene Salz eingetaucht, das Ganze dann langsam zum Erstarren gebracht. Es gelang jedoch hierbei nicht, eine einwandfreie Lage der Sondendrähte und ein homogenes, spalten- und rissefreies Dielektrikum zu erhalten. Daher erfolgten schon sehr bald Durchschläge, so daß diese Stoffe wieder verlassen wurden.

Weitere Versuche wurden mit einer Asphaltmischung (Gilsonit, Kolophonium, Ricinusöl) ausgeführt. Dieser Stoff zeigte sowohl längs als auch quer zur Feldrichtung schon bei geringen Feldstärken eine beträchtliche Zunahme der Leitfähigkeit. Diese ist jedoch lediglich darauf zurückzuführen, daß die sehr zahlreich im Stoff eingeschlossenen Luftporen unter der Wirkung des Feldes zu glimmen beginnen. Eine Änderung der Leitfähigkeit des Isolierstoffes selbst ist jedoch nicht nachzuweisen.

Die Hauptversuche wurden hierauf ausschließlich mit Glas durchgeführt.

Versuche an Glas. Die Proben bestanden aus Glasplättchen von etwa 20 mm Durchmesser und 3 mm Dicke, in deren Mittelebene zwei dünne Platindrähte so eingeschmolzen waren, daß sie sich gegenüberstanden (s. Fig. 2). Je ein Draht war auf einer Seite herausgeführt, an der Austrittsstelle war zur Aufnahme eines Schutzringes ein Ansatz angeschmolzen. Die Proben wurden zwischen zwei federnden Elektroden (3 mm Durchmesser), an die die Hochspannung angelegt wurde, eingeklemmt. Den Drähten wurde eine niedere Gleichspannung (200 bis 1000 Volt) als Meßspannung zugeführt. Die Anordnung wurde in Öl getaucht, das auf einem Sandbad geheizt wurde. Die Galvanometerleitung verlief sowohl im



Fig. 2.

Öl als auch im Freien in einer geerdeten Hülle, um die Aufnahme von Fehlerströmen zu vermeiden.

Vorversuche. Zunächst wurde die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des verwendeten Glases von der Temperatur bestimmt, um den Einfluß einer möglichen Erwärmung während des Hauptversuchs und die günstigste Versuchstemperatur zu ermitteln. Mit steigender Temperatur wächst die Leitfähigkeit in bekannter Weise um etwa 6% pro ^{0} C an[1]). Um auch bei einer Elektrodenanordnung mit sehr kleiner geometrischer Kapazität, wie sie die beiden Drähte darstellen, meßbare Ströme zu erhalten, ist es nötig, bei einer Temperatur von etwa 100^0 zu arbeiten.

Um ein Bild über die überhaupt mögliche Größe des Effektes zu erhalten, wurde eine Stromspannungskurve aufgenommen. Hierzu diente eine Probe, die, abgesehen von den fehlenden Einschmelzdrähten, den sonst verwendeten Proben vollständig entsprach. Die Stanniolelektroden (mit Schutzring) wurden mit Gummi angepreßt bzw. angeklebt. Bei der Kleinheit des Meßobjektes erforderten diese Messungen bei den höheren Spannungen eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln, um Fehler durch Kriech- und Glimmströme auszuschalten. Die Leitfähigkeit (vgl. Tabelle 1) folgt

Tabelle 1. Stromspannungscharakteristik. Dicke d = 3,2 mm; Temperatur t = 95^0.

Spannung kV	Feldstärke kV/cm	Strom 10^{-8} Amp.	Leitwert 10^{-12} Siemens
4	12,5	13	32,5
8	25	26	32,5
12	37,5	40,3	33,5
16	50	55,2	34,4
20	62,5	71,6	35,8
24	75	89,8	37,5
28	87,5	109,2	39

angenähert einer Exponentialfunktion. Sie ist bei 28 kV, entsprechend einer Feldstärke von 87,5 kV/cm, um etwa 20% größer als bei sehr niedrigen Spannungen. Dieser Verlauf stimmt mit den bei anderen Glassorten und Temperaturen gefundenen Werten[2]) befriedigend überein.

Hauptversuche. Eine eindeutige Änderung der Querleitfähigkeit, wie sie sich aus der Stromspannungskurve ergeben würde, konnte bei keinem Versuch beobachtet werden. Dagegen traten eine Reihe von Nebeneffekten

[1]) $\log \lambda = A - B/T$. λ Leitwert, A, B Konstante. Vgl. z. B. G. Gehlhoff u. M. Thomas, ZS. f. techn. Phys. **6**, 544, 1925.

[2]) H. Schiller, Ann. d. Phys. **83**, 137, 1927.

auf, die den Hauptvorgang nicht immer klar hervortreten ließen. Beim Anlegen der Hochspannung blieb der Gleichstrom im Meßkreis nur bei sehr kleinen Spannungen konstant, bei höheren wurde er jedoch durchwegs kleiner oder größer.

Ein Anwachsen des Stromes könnte auch durch Erwärmung infolge der dielektrischen Verluste verursacht sein. Es wurde daher die Temperatur im Innern des Glases gemessen: Zwischen zwei Glasplatten von je 1 mm Stärke, die mit Bakelit aneinandergekittet waren, wurde ein Thermoelement (Eisen—Konstantan) eingebaut. Diese Probe wurde wie üblich in das Ölbad eingesetzt; die zweite Lötstelle befand sich ebenfalls in Öl, so daß nur Temperaturdifferenzen zu messen waren. Aus der Temperaturkurve ergibt sich für eine Stromsteigerung von 20% eine zugehörige Temperaturerhöhung um 3,3° C. Selbst bei einer Beanspruchungsdauer von 1 Minute ließen auch bei der höchsten verwendeten Feldstärke die unmittelbar nach Abschaltung der Hochspannung erhaltenen Ausschläge (eine Messung während angelegter Hochspannung konnte aus Sicherheitsgründen nicht durchgeführt werden) eine Temperaturerhöhung im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht erkennen (Empfindlichkeit 0,6° C/Skt.).

Vergleicht man die zu verschiedenen Zeiten bei gleicher Temperatur zwischen den Drähten gemessene Leitfähigkeit, so tritt eine stetige Abnahme (zum Teil auf den halben Wert) in Erscheinung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der geringen Oberfläche der Elektroden und den relativ großen Strömen eine beträchtliche Polarisation stattfindet, wobei es fraglich ist, ob es sich um eine Polarisationsspannung an den Drähten oder um eine wirkliche Leitfähigkeitsverminderung z. B. durch Ionenverarmung handelt. Ein nennenswerter Rückstrom war nicht zu beobachten, noch ließ sich durch Kommutierung die ursprüngliche (hohe) Leitfähigkeit wieder herstellen. Diese Abnahme macht sich erst nach längerer Zeit bemerkbar, so daß demgegenüber für die Dauer einer Meßreihe der Leitwert als konstant betrachtet werden kann.

Eine beträchtliche Änderung des Meßstromes — also eine scheinbare Änderung der Querleitfähigkeit — wird beim Anlegen der Hochspannung (Längsfeld) dadurch bewirkt, daß die unsymmetrische Elektrodenanordnung Draht gegen Platte eine gewisse Gleichrichtung ausübt. Diese Wirkung hängt wohl damit zusammen, daß die Leitung in Glas unipolar vor sich geht (es wandern nur die positiven Ionen, die Anionen sind praktisch unbeweglich). Dieser gleichgerichtete Strom, der nur einen sehr kleinen Anteil des gesamten Wechselstromes darstellt, ist daran zu erkennen, daß auch beim Fehlen jeglicher Meßspannung unter der Wirkung der Hochspannung

ein Gleichstrom („Nullstrom") fließt, der ebenso groß ist wie die beobachtete Stromänderung (Zu- oder Abnahme) bei gleichzeitigem Wirken von Längs- und Querfeld. Je nach der Polarität der Meßspannung wird dadurch der eigentliche Meßstrom erhöht oder vermindert und dadurch eine Vergrößerung oder Verminderung der Querleitfähigkeit vorgetäuscht (Tabelle 2).

Tabelle 2. Hauptversuch.
$d = 2{,}9$ mm; $t = 105^0$; $u = 500$ Volt.

Meßstrom ohne Längsfeld [10^{-8} Amp.]	Längsfeld [kV/cm$_{eff}$]	Längsfeld [kV/cm$_{max}$]	Stromänderung mit Längsfeld (Zu-, Abnahme) [10^{-8} Amp.]	Nullstrom ohne Meßspannung [10^{-8} Amp.]
51,5	69	97,5	16,2	15,2
54	82,7	117	31	30,6
53	96,5	136	32,6	32,6
	$d = 3{,}2$ mm; $t = 106^0$; $u = 200$ Volt.			
1,35	31,2	44,1	0	0
1,22	47	66,5	0,86	0,86
1,47	62,4	88,3	2,94	2,84
1,71	75	106	2,7	2,58

Selbst unter Berücksichtigung des „Nullstromes" oder bei sehr kleinen Nullströmen wurde teilweise ein Einfluß der Hochspannung auf den Meßstrom beobachtet. In diesen Fällen war jedoch schon bei Spannungen, in denen eine Leitfähigkeitserhöhung keinesfalls zu erwarten ist, eine vor allem bei kleinen Meßspannungen beträchtliche Zunahme des Meßstromes zu bemerken (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3. Scheinbarer Quereffekt. $d = 3{,}4$ mm; $t = 106^0$ C.

Meßspannung Feldstärke	J_h/J_0 200 Volt	J_h/J_0 500 Volt	$(J_h - J_0)\ 10^{-8}$ Amp. 200 Volt	$(J_h - J_0)\ 10^{-8}$ Amp. 500 Volt
29,4 kV/cm	1,57	1,29	7,7	8,9
⋮				
70,5	1,78	1,61	13,3	16,8

J_h Meßstrom bei angelegter Hochspannung; J_0 Meßstrom ohne Hochspannung.

Es ist daher anzunehmen, daß es sich bei dieser Erscheinung um Fehler in der Meßanordnung handelt, die einstweilen noch nicht geklärt sind.

Aus der Stromspannungskurve würde sich für eine Feldstärke von 135 kV/cm eine Erhöhung der Querleitfähigkeit um 33 % ergeben. Die Ver-

suche zeigen somit, daß unter der Einwirkung von Feldstärken bis 135 kV/cm die Querleitfähigkeit sich nicht in dem Maße wie die mit Gleichspannung gemessene Längsleitfähigkeit ändert. Die Leitfähigkeit des Glases nimmt daher unter dem Einfluß eines solchen hohen Feldes nicht in allen Richtungen gleichmäßig zu, wie es z. B. bei einer Vermehrung der Zahl der Ladungsträger durch Stoßionisierung der Fall wäre; es ist hier vielmehr ein gerichteter Effekt zu vermuten. Ob es sich hierbei um Vorgänge handelt, wie sie ähnlich beim Wieneffekt in starken Elektrolyten auftreten, oder ob es sich einfach um eine Zunahme der Beweglichkeit handelt, ist noch nicht zu entscheiden.

Zusammenfassung. Durch Messung der Querleitfähigkeit, senkrecht zu einem hohen Feld, wurde untersucht, ob die in festen Isolierstoffen (Glas) auftretende Leitfähigkeitserhöhung nur in der Richtung des hohen Feldes oder unabhängig davon in jeder Richtung gleichmäßig erfolgt. Die Messungen werden durch eine Reihe von Nebeneinflüssen sehr erschwert und die Ergebnisse teilweise verschleiert. Innerhalb des untersuchten Bereiches (bis 135 kV/cm max) blieb die Querleitfähigkeit konstant bzw. stieg nicht in dem Maße, wie die mit Gleichspannung gemessene Längsleitfähigkeit. Die Zunahme der Leitfähigkeit stellt sich daher in diesem Bereich als ein gerichteter Effekt dar.

Herrn Präsident Prof. Dr. K. W. Wagner, Herrn Prof. Dr. Salinger und Herrn Dr. Gemant bin ich für freundliche Unterstützung und Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Zur Theorie der Röntgenabsorption molekularer Gase. II.

Von **H. Petersen** in Groningen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. November 1932.)

In Fortsetzung einer früheren Arbeit wird die Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsbanden molekularer Gase neu berechnet. Zur Bestimmung der dabei benötigten Streuung von Elektronen an einem Atom wird jetzt eine von Faxén und Holtsmark bei der Deutung der Wirkungsquerschnitte im Ramsauereffekt benutzte Methode zugrunde gelegt, im Gegensatz zu der in Teil I verwendeten Bornschen Stoßtheorie, die in der Nähe der Hauptkanten der Absorptionsbanden sehr ungenaue Resultate liefert. Die erhaltenen Formeln werden auf den Fall des Cl_2 angewandt.

Einleitung. In einer früheren Untersuchung[1]) wurde im Anschluß an eine Arbeit von Kronig[2]) das Verhältnis $\varkappa(W)$ der Röntgenabsorption eines in einem Molekül gebundenen Atoms zu der Absorption des isolierten Atoms als Funktion der Energie W des beim Ionisationsprozeß herausgeworfenen Elektrons bestimmt. Für die Anwendung der Kronigschen Theorie benötigt man eine Kenntnis der elastischen Elektronenstreuung an den mit dem gegebenen Atom im selben Molekül befindlichen Partnern, d. h. der kugelförmigen Streuwelle

$$\psi_1 = \frac{C(r, \vartheta)}{r} e^{2\pi i \alpha r}, \tag{1}$$

die von einem solchen Partner ausgeht, wenn eine ebene de Broglie sche Welle

$$\psi_0 = e^{2\pi i \alpha x}$$

mit der Wellenzahl

$$\alpha = \frac{\sqrt{2 m W}}{h} \tag{2}$$

darauf fällt. Hierbei bedeutet r den Abstand vom Atomkern, ϑ den Streuwinkel, m die Elektronenmasse und h die Plancksche Konstante. Die Funktion $C(r, \vartheta)$ ist in genügend großem Abstand vom Atom (in der Wellenzone) unabhängig von r, für kleinere Werte von r dagegen noch mit r veränderlich. Zu ihrer Bestimmung wurde in Teil I die Bornsche Stoßtheorie benutzt. Für große Werte vom W ist dies jedenfalls die geeignete Methode; für kleine Werte von W, denen bei der Röntgenabsorption die Gebiete in unmittelbarer Nähe der Hauptkante entsprechen, wird sie

[1]) H. Petersen, ZS. f. Phys. **76**, 768, 1932, im folgenden als I zitiert.
[2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **75**, 468, 1932.

dagegen sehr ungenau. Wegen des Interesses, das gerade diese Gebiete für die Erscheinungen der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsbanden haben, schien es wünschenswert, die Streuung hier auf eine zuverlässigere Weise zu erhalten. Hierfür erwies sich eine Methode als geeignet, deren sich Faxén und Holtsmark[1]) bei der theoretischen Deutung der atomaren Wirkungsquerschnitte im Ramsauereffekt bedient haben. In § 1 werden die benötigten Formeln abgeleitet; in § 2 werden mit ihrer Hilfe die in dem Ausdruck für $\varkappa(W)$ auftretenden Integrale berechnet; § 3 bringt die Anwendung der erhaltenen Resultate auf das Cl_2-Molekül sowie eine Diskussion der gemachten Vernachlässigungen.

§ 1. Die Streutheorie für kleine Elektronengeschwindigkeiten. Da man sich bei dem in dieser Arbeit betrachteten Problem nur für die kohärente Streuung, d. h. die elastischen Stöße der Elektronen am Atom interessiert, werden wir ebenso wie in Teil I die Wechselwirkung des einfallenden Elektrons mit den im Atom gebundenen Elektronen durch eine zentralsymmetrische Abschirmung des Kernfeldes ersetzen. Die Wellengleichung eines Elektrons in diesem Feld lautet:

$$\Delta\,\varphi + \frac{8\,\pi^2\,m}{h^2}\,[W - V\,(r)]\,\varphi = 0, \tag{3}$$

wo $V(r)$ seine potentielle Energie ist. Für unser Problem benötigen wir nur diejenigen Lösungen, die um die Richtung der einfallenden Welle rotationssymmetrisch sind. Sie können in der Form

$$\varphi_l = R_l\,(r)\cdot P_l\,(\cos\vartheta), \qquad l = 0, 1, 2, \ldots \tag{4}$$

geschrieben werden, wo $P_l\,(\cos\vartheta)$ die Legendresche Kugelfunktion l-ter Ordnung bedeutet. Einsetzen des Ausdruckes (4) in Gleichung (3) ergibt die Differentialgleichung

$$\frac{d^2\,R_l}{d\,r^2} + \frac{2}{r}\,\frac{d\,R_l}{d\,r} - \frac{l\,(l+1)}{r^2}\,R_l + \frac{8\,\pi^2\,m}{h^2}\,[W - V\,(r)]\,R_l = 0, \tag{5}$$

welche ϑ nicht mehr enthält und aus der $R_l(r)$ bestimmt werden kann. Diese Gleichung lösen Faxen und Holtsmark[2]) durch den Ansatz

$$R_l\,(r) = a_l\,(\alpha, r)\,f_l\,(\alpha\,r) + a_{-l-1}\,(\alpha, r)\,f_{-l-1}\,(\alpha\,r), \tag{6}$$

wo

$$f_l\,(\alpha\,r) = \frac{1}{\sqrt{4\,\alpha\,r}}\,J_{l\,+\,1/2}\,(2\,\pi\,\alpha\,r) \tag{7}$$

[1]) H. Faxén u. J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **45**, 307, 1927.

[2]) l. c.; für die Funktionen f gebrauchen diese Verfasser an verschiedenen Stellen Definitionen, die sich durch einen konstanten Faktor unterscheiden. So sind nach ihrer Gleichung (20) unsere f noch mit Faktoren i^l und i^{-l} multipliziert, während in ihrer Definition (25) die f ebenso wie hier als reelle Funktionen angesetzt werden.

ist, und $J_{l+1/2}$ die Besselsche Funktion der Ordnung $l+1/2$ bedeutet, während α mit W vermöge Gleichung (2) zusammenhängt. Sie werden zu diesem Ansatz durch die Tatsache geführt, daß der Ausdruck (6) mit von r unabhängigen a die Gleichung (5) befriedigt, wenn $V(r)=0$ ist. Hängt $V(r)$ von r ab, so ergibt die Gleichung (5) zusammen mit der Forderung, daß $R(r)$ im Ursprung endlich bleiben soll, nach Faxén und Holtsmark zwei simultane Differentialgleichungen für a_l und a_{-l-1}. Sie lauten in unserer Bezeichnungsweise

$$\frac{d\,a_l}{d\,r} = (-1)^l \frac{16\,\pi^3\,m\,\alpha\,r^2}{h^2}\,V(r)\,f_{-l-1}[a_l f_l + (-1)^l a_{-l-1} f_{-l-1}],$$

$$\frac{d\,a_{-l-1}}{d\,r} = (-1)^{l+1} \frac{16\,\pi^3\,m\,\alpha\,r^2}{h^2}\,V(r)\,f_l[(-1)^l a_l f_l + a_{-l-1} f_{-l-1}].$$

Die allgemeine Lösung enthält zwei willkürliche Konstanten. Eine davon ist dadurch festgelegt, daß $a_{-l-1}(\alpha, 0) = 0$ sein muß, weil $f_{-l-1}(0)$ unendlich wird. Die andere, die als willkürlicher Faktor sowohl von a_l als von a_{-l-1} auftritt, können wir z. B. so bestimmen, daß $a_l(\alpha, 0) = 1$ wird. In Gebieten, wo $V(r)$ praktisch Null ist, werden die a von r unabhängig. Das ist z. B. für ein neutrales Atom in Abständen größer als der Atomradius der Fall. Die konstanten Werte von $a_l(\alpha, r)$ und $a_{-l-1}(\alpha, r)$, die dort auftreten, wollen wir mit $a_l(\alpha, \infty)$ und $a_{-l-1}(\alpha, \infty)$ bezeichnen.

Die allgemeine rotationssymmetrische Lösung der Gleichung (3) muß sich additiv aus den Lösungen φ_l aufbauen:

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} g_l\,\varphi_l = \sum_{l=0}^{\infty} g_l\,[a_l(\alpha, r)\,f_l(\alpha r) + a_{-l-1}(\alpha, r) f_{-l-1}(\alpha r)]\,P_l(\cos\vartheta).$$

Wir wünschen insbesondere eine Lösung zu finden, die für große r (r größer als der Atomradius) die einfallende ebene Welle und eine auslaufende Kugelwelle darstellt. Es muß also dort

$$\psi = \sum_{=0}^{\infty} g_l\,[a_l(\alpha, \infty)\,f_l(\alpha r) + a_{-l-1}(\alpha, \infty)\,f_{-l-1}(\alpha r)]\,P_l(\cos\vartheta)$$

gleich sein der Summe von

$$\psi_0 = e^{2\pi i \alpha r \cos\vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\,i^l f_l(\alpha r)\,P_l(\cos\vartheta) \tag{8}$$

und von

$$\psi_1 = \frac{C(r, \vartheta)}{r}\,e^{2\pi i \alpha r} = \sum_{l=0}^{\infty} c_l[(-1)^l f_{-l-1}(\alpha r) + i f_l(\alpha r)]\,P_l(\cos\vartheta). \tag{9}$$

Der erste Ausdruck ist die bekannte Entwicklung einer ebenen Welle nach Bessel- und Kugelfunktionen. Der zweite Ausdruck stellt in der Tat eine

auslaufende Kugelwelle dar, wie man sieht, wenn man für die f ihre asymptotische Entwicklung

$$\left.\begin{aligned} f_l(\alpha r) &\to \frac{1}{2\pi\alpha r}\sin\left(2\pi\alpha r - \frac{l}{2}\pi\right), \\ f_{-l-1}(\alpha r) &\to \frac{(-1)^l}{2\pi\alpha r}\cos\left(2\pi\alpha r - \frac{l}{2}\pi\right) \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

einsetzt. Durch die Gleichsetzung der Koeffizienten entsprechender Terme erhält man

$$\begin{aligned} g_l\, a_l(\alpha, \infty) &= (2l+1)\, i^l + i\, c_l, \\ g_l\, a_{-l-1}(\alpha, \infty) &= (-1)^l\, c_l. \end{aligned}$$

Elimination von g_l ergibt

$$c_l = (2l+1)\, i^l \frac{a_{-l-1}(\alpha, \infty)\,[(-1)^l a_l(\alpha, \infty) + i\, a_{-l-1}(\alpha, \infty)]}{a^2(\alpha, \infty) + a^2_{-l-1}(\alpha, \infty)}.$$

Wir führen noch die Abkürzungen

$$\sin\delta_l = \frac{(-1)^l a_{-l-1}(\alpha, \infty)}{\sqrt{a_l^2(\alpha, \infty) + a^2_{-l-1}(\alpha, \infty)}},\quad \cos\delta_l = \frac{a_l(\alpha, \infty)}{\sqrt{a_l^2(\alpha, \infty) + a^2_{-l-1}(\alpha, \infty)}}$$

ein und erhalten so

$$c_l = (2l+1)\sin\delta_l\, e^{i\left(\delta_l + \frac{l}{2}\pi\right)}. \tag{11}$$

Die Bedeutung von δ_l sieht man am leichtesten wie folgt ein: Im Unendlichen werden in der Lösung (6) für $R_l(r)$ die Größen $a_l(\alpha, r)$ gleich $a_l(\alpha, \infty)$, während die f_l in die Ausdrücke (10) übergehen. Unter Benutzung der Definition (7) sieht man dann, daß $R_l(r)$ asymptotisch in den Ausdruck

$$R_l(r) \to \frac{\sqrt{a_l^2(\alpha, \infty) + a^2_{-l-1}(\alpha, \infty)}}{2\pi\alpha r}\sin\left(2\pi\alpha r - \frac{l}{2}\pi + \delta_l\right)$$

übergeht. δ_l ist also die durch das Atomfeld bedingte Phasenverschiebung der Funktion φ_l im Unendlichen gegenüber dem feldfreien Fall.

§ 2. Berechnung von $\varkappa(W)$. Wir gehen dazu über, die in § 1 besprochenen Ergebnisse zur Lösung des gestellten Problems zu verwenden. Nach Kronig [l. c., Gleichung (10) und (8)] wird für den Fall eines aus zwei Atomen A und B bestehenden Moleküls, auf den wir vor allem unsere Aufmerksamkeit richten wollen, die Größe $\varkappa(W)$ für die K-Absorption des Atoms A durch die Formel

$$\varkappa(W) = 1 + \tfrac{1}{2}\int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta\,[(q+q^*)\cos\vartheta + q\,q^*] \tag{12}$$

gegeben, wo

$$q = \frac{C(\varrho, \vartheta)}{\varrho} e^{2\pi i \alpha \varrho (1 - \cos \vartheta)} \tag{13}$$

ist. Hierin bedeutet ϱ den Abstand der beiden Atomkerne des Moleküls, $C(\varrho, \vartheta)$ die in Gleichung (1) auftretende Streuamplitude, und zwar für $r = \varrho$ genommen. Setzen wir in Gleichung (9) $r = \varrho$, so wird

$$\frac{C(\varrho, \vartheta)}{\varrho} e^{2\pi i \alpha \varrho} = \sum_{l=0}^{\infty} c_l [(-1)^l f_{-l-1}(\alpha \varrho) + i f_l(\alpha \varrho)] P_l(\cos \vartheta),$$

so daß nach Gleichung (13)

$$q = \sum_{l=0}^{\infty} c_l [(-1)^l f_{-l-1}(\alpha \varrho) + i f_l(\alpha \varrho)] P_l(\cos \vartheta) e^{-2\pi i \alpha \varrho \cos \vartheta} \tag{14}$$

wird. Hiermit ist der Zusammenhang zwischen den in Gleichung (12) auftretenden Größen und den Resultaten des vorigen Paragraphen hergestellt. Setzt man q aus Gleichung (14) in Gleichung (12) ein und schreibt μ statt $\cos \vartheta$, so erhält man nach einfacher Rechnung unter Benutzung von Gleichung (11):

$$\varkappa(W) - 1 = \sum_{l=0}^{\infty} \sin \delta_l [A_l f_l(\alpha \varrho) + (-1)\ A_{-l-1} f_{-l-1}(\alpha \varrho)]$$

$$+ \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l [f_l^2(\alpha \varrho) + f_{-l-1}^2(\alpha \varrho)],$$

wobei

$$A_l = (2l+1) \int_{-1}^{1} \sin\left(2\pi \alpha \varrho \mu - \delta_l - \frac{l}{2}\pi\right) \cdot \mu P_l(\mu)\, d\mu$$

und

$$A_{-l-1} = (2l+1) \int_{-1}^{1} \cos\left(2\pi \alpha \varrho \mu - \delta_l - \frac{l}{2}\pi\right) \cdot \mu P_l(\mu)\, d\mu$$

ist.

Diese Integrale sind nun leicht mit Hilfe der Gleichung (8) zu berechnen. Multipliziert man nämlich jene Gleichung mit $P_{l+1}(\mu)$ oder $P_{l-1}(\mu)$ und integriert über μ von -1 bis $+1$, so erhält man für $r = \varrho$

$$\int_{-1}^{1} e^{2\pi i \alpha \varrho \mu} P_{l \pm 1}(\mu)\, d\mu = 2 i^{l \pm 1} f_{l \pm 1}(\alpha \varrho).$$

Multipliziert man noch mit $e^{-i\left(\delta_l + \frac{l}{2}\pi\right)}$, und nimmt man den reellen und imaginären Teil, so findet man:

$$\left.\begin{aligned} \int_{-1}^{1} \sin\left(2\pi\alpha\varrho\mu - \delta_l - \frac{l}{2}\pi\right) \cdot P_{l\pm1}(\mu)\, d\mu &= \pm 2 f_{l\pm1}(\alpha\varrho)\cos\delta_l, \\ \int_{-1}^{1} \cos\left(2\pi\alpha\varrho\mu - \delta_l - \frac{l}{2}\pi\right) \cdot P_{l\pm1}(\mu)\, d\mu &= \pm 2 f_{l\pm1}(\alpha\varrho)\sin\delta_l. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

In den Ausdrücken A_l und A_{-l-1} kann man nun von der Relation

$$(2l+1)\,\mu P_l(\mu) = (l+1) P_{l+1}(\mu) + l P_{l-1}(\mu)$$

Gebrauch machen, wodurch sie auf die Integrale (15) zurückgeführt werden. Am Ende wird dann

$$\begin{aligned} \varkappa(W) - 1 = \sum_{l=0}^{\infty} 2\sin\delta_l [\cos\delta_l f_l(\alpha\varrho) + (-1)^l \sin\delta_l f_{-l-1}(\alpha\varrho)] \\ \cdot [(l+1) f_{l+1}(\alpha\varrho) - l f_{l-1}(\alpha\varrho)] \\ + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\sin^2\delta_l [f_l^2(\alpha\varrho) + f_{-l-1}^2(\alpha\varrho)]. \end{aligned} \quad (16)$$

Dabei ist $f_l(\alpha\varrho)$ nach Gleichung (7) direkt mit Hilfe Besselscher Funktionen zu berechnen. Unter Benutzung der allgemeinen Relationen

$$\frac{2n}{x} J_n(x) = J_{n-1}(x) + J_{n+1}(x),$$

$$2\frac{dJ_n(x)}{dx} = J_{n-1}(x) - J_{n+1}(x)$$

sieht man, daß Gleichung (16) auch in der Form

$$\begin{aligned} \varkappa(W) - 1 = -\sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{\pi} \sin\delta_l [\cos\delta_l f_l(\alpha\varrho) + (-1)^l \sin\delta_l f_{-l-1}(\alpha\varrho)]\, f_l'(\alpha\varrho) \\ + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\sin^2\delta_l [f_l^2(\alpha\varrho) + f_{-l-1}^2(\alpha\varrho)] \end{aligned}$$

geschrieben werden kann, wo $f_l'(a\varrho)$ die erste Abgeleitete von $f_l(\alpha\varrho)$ nach dem Argument $\alpha\varrho$ bedeutet.

Wir betrachten noch den Grenzfall großer α. Wie Mott[1]) zeigen konnte, sind die δ_l dann angenähert gegeben durch

$$\delta_l = \frac{4\pi^2 m}{h^2} \int_0^{\infty} r V(r) [J_{l+1/2}(2\pi\alpha\varrho)]^2\, d\tau$$

[1]) N. F. Mott, Proc. Cambr. Phil. Soc. **25**, 304. 1929.

und zwar um so besser, je kleiner diese Werte verglichen mit 1 ausfallen. Nach Mott geht mit diesen Werten von δ_l die durch Gleichung (9) gegebene Streufunktion $C(r, \vartheta)$ in den Ausdruck

$$C(\vartheta) = -\frac{2\pi m}{h^2 \alpha \sin\frac{\vartheta}{2}} \int_0^\infty r V(r) \cdot \sin\left(4\pi \alpha r \sin\frac{\vartheta}{2}\right) dr$$

(siehe Teil I) über, der aus der ersten Näherung der Bornschen Stoßtheorie folgt, wenn man in Gleichung (9) die Quadrate von δ_l gegenüber den ersten Potenzen vernachlässigen und für die f ihre asymptotischen Entwicklungen (10) einsetzen darf.

§ 3. Anwendung auf Cl_2. *Vergleich mit der Erfahrung.* Wir wollen jetzt die Gleichung (16) auf das Cl_2-Molekül anwenden. Für dies Gas ist das K-Absorptionsgebiet leicht zugänglich, und außerdem ist der Kernabstand $\varrho = 1{,}98$ Å aus bandenspektroskopischen Untersuchungen[1]) genau bekannt. Es tritt jetzt die Frage auf, wie die Größen δ_l zu bestimmen sind. Diese δ_l beziehen sich auf die Streuung einer ebenen Elektronenwelle an einem im Cl_2-Molekül gebundenen Cl-Atom. Wir wollen nun im folgenden für die δ_l die Werte benutzen, die Holtsmark[2]) mit Hilfe eines Hartreeschen Potentialfeldes für das Argonatom berechnet hat. Argon folgt auf Cl im periodischen System und der Unterschied zwischen der Streuung eines durch seinen Partner im Molekül deformierten Cl-Atoms und eines Argonatoms dürfte kaum größer sein als der Unterschied zwischen der Streuung der gebundenen und des freien Cl-Atoms. Ja, die Absättigung der Spine im Molekül machte es sogar wahrscheinlich, daß die Argonstreuung die bessere Näherung darstellt und jedenfalls bei der hier erstrebten Genauigkeit von 5 bis 10% des Wertes von $\varkappa(W) - 1$ für unsere Zwecke genügt. Wegen des langsamen Verlaufs der δ_l mit α konnten diese aus den Holtsmarkschen Daten für beliebige Werte von α im Energiegebiet von 0 bis 30 Volt durch Interpolation bestimmt und in die Formel (16) eingesetzt werden. Fig. 1

---

[1]) A. Elliott, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 629, 1929.

[2]) J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **55**, 437, 1929; siehe insbesondere Tabelle 2, worin nach J. Holtsmark, ebenda **66**, 49, 1930, an Stelle von δ_1, $\delta_1 - \pi$ geschrieben werden muß. Bei einer Kenntnis der Winkelverteilung der gestreuten Elektronen im Ramsauereffekt ist es prinzipiell auch möglich, die δ_l direkt aus experimentellen Daten zu entnehmen, wie Holtsmark, Kgl. Norske Vidensk. Selsk., Forhandlinger **5**, Nr. 17, 1932, für 4 Volt-Elektronen gezeigt hat. Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn Holtsmark reichen jedoch im Falle des Argons die bisher ausgeführten Messungen nicht hin, um eine ähnliche Bestimmung im ganzen hier betrachteten Energiegebiet vorzunehmen.

zeigt in Prozent für die Werte $l = 0$ bis $l = 4$ die einzelnen Beiträge der ersten Summe voll ausgezogen und der zweiten Summe gestrichelt. Darunter ist die durch Superposition erhaltene Kurve für $\varkappa(W) - 1$ eingetragen.

Man sieht zunächst, daß in dem betrachteten Gebiet nur die Terme $l = 0, 1, 2$ von Wichtigkeit sind, und namentlich der Term $l = 2$. Die Terme $l = 3$ und $l = 4$ sind schon sehr klein. Dasselbe gilt wahrscheinlich für alle folgenden Terme, was auch dadurch plausibel gemacht wird, daß sich der Ramsauereffekt von Argon unter alleiniger Berücksichtigung der Terme $l = 0$ bis $l = 4$ nach Holtsmark (l. c.) in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt. Ferner sieht man, daß die resultierende Kurve einen schwankenden Verlauf hat, wie auch Lindh[1]) sie in seinen Absorptionsversuchen gefunden hat. Das erste Minimum der Absorption liegt bei etwa 6,5 Volt in genügender Übereinstimmung mit dem ziemlich rohen Lindhschen Werte von 7,5 Volt. Die Größe der Schwankungen beträgt maximal etwa 25%, ist also von derselben Größenordnung, wie sie auch von Coster und Veldkamp[2]) bei Kristallen gefunden wurde. Schließlich ist erwähnenswert, daß in dem betrachteten Energiegebiet die molekulare Absorption (pro Atom gerechnet) im Mittel

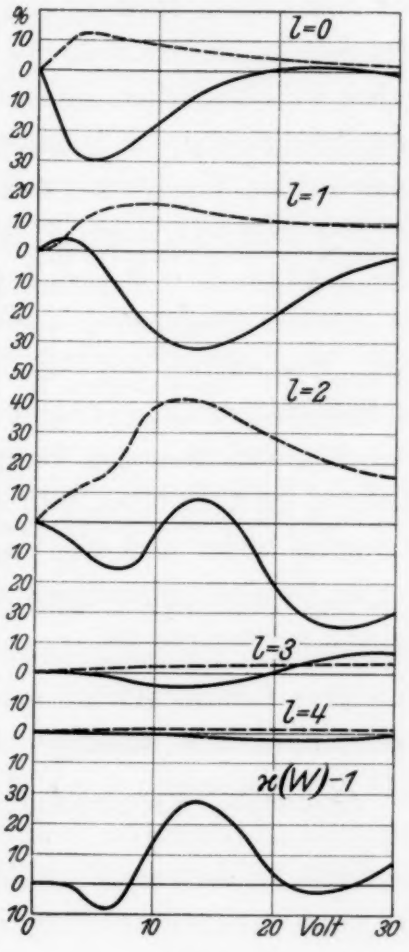


Fig. 1.

Tabelle 1.

W Volt	$\varkappa(W) - 1$	W Volt	$\varkappa(W) - 1$	W Volt	$\varkappa(W) - 1$
1	0,000	7	− 0,065	17,5	+ 0,172
2	− 0,002	8	− 0,018	20	+ 0,037
3	− 0,004	9	+ 0,055	22,5	− 0,014
4	− 0,034	10	+ 0,130	25	− 0,017
5	− 0,056	12,5	+ 0,252	27,5	+ 0,017
6	− 0,072	15	+ 0,256	30	+ 0,075

[1]) A. E. Lindh, Dissertation Lund 1923; siehe auch die Fig. 3 in Teil I, die aus M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, S. 279 (Berlin, Springer, 1931) entnommen ist.

[2]) D. Coster u. J. Veldkamp, ZS. f. Phys. **70**, 306, 1931; **74**, 191, 1932; J. Veldkamp, ebenda **77**, 250, 1932.

größer als für isolierte Atome ausfällt. Die numerischen Werte von $\varkappa(W) - 1$ sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Es erübrigt sich schließlich noch, auf die Vernachlässigungen einzugehen, die dem hier benutzten Verfahren anhaften. Am Ende der Kronigschen Arbeit wurden sechs Fehlerquellen erwähnt, welche man beim Gebrauch der Bornschen Methode im Auge zu behalten hat. Über Punkt 1, den Unterschied im Kraftfeld des freien und des im Molekül gebundenen Atoms haben wir oben schon gesprochen. Die Punkte 2 und 4, nämlich die Nichtberücksichtigung der Mehrfachstreuung und der Ersatz der vom Atom B ausgehenden kugelförmigen Streuwelle durch eine ebene Welle in der Nähe der K-Schale vom Atom A, dürften nur sehr kleine Fehler mit sich bringen. Die Fehlerquellen 3 und 5 waren eine Konsequenz der Verwendung der Bornschen Stoßtheorie und fallen bei dem hier beschriebenen Verfahren fort. Was endlich den Punkt 6, den Einfluß der Temperaturschwingungen im Molekül betrifft, so ersieht man aus einer kürzlich erschienenen Mitteilung von James[1]) über den Temperatureffekt bei der Streuung von Röntgenstrahlen an Molekülen, daß er äußerst geringfügig sein wird. Nach dem Gesagten bildet also die Ungenauigkeit in der Kenntnis des Kraftfeldes der im Molekül gebundenen Atome die einzige Fehlerquelle, die nicht ganz zu vernachlässigen ist.

Zum Schluß möchte ich Herrn Kronig für die Anregung zu dieser Arbeit und sein ständiges Interesse meinen besten Dank aussprechen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijksuniversiteit.

[1]) R. W. James, Phys. ZS. **33**, 737, 1932.

Die Chappuisbanden des Ozons und das Borsäurespektrum.

Von **E. Walles** in Stockholm.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1932.)

Es wird die Auffassung vertreten, daß das Borsäurespektrum das den Chappuisbanden des Ozons entsprechende Emissionsspektrum ist. Dies wird durch folgende Tatsachen gestützt: 1. durch den gleichen diffusen Charakter beider Spektren; 2. die gute numerische Übereinstimmung in den Lagen der Intensitätsmaxima der beiden Spektren; 3. die Übereinstimmung der beobachteten mit der berechneten Intensitätsverteilung in Emission; 4. das Auftreten im Borsäurespektrum von einem auf Grund des bekannten Niveauschemas des Ozons geforderten Übergang, der in Absorption nicht zu erwarten ist. Die Existenz einer Kernschwingungsfrequenz von 840 cm^{-1} im oberen Elektronzustand wird angenommen. Einige naheliegende Einwände gegen die genannte Auffassung werden diskutiert. — Es wird ein vorläufiger Bericht über ein neues Spektrum in Rot gegeben, das von dem Kohlebogen in Sauerstoff emittiert wird.

Das sogenannte Borsäurespektrum setzt sich bekanntlich aus einer Reihe diffuser Banden im Gebiet λ 3750 bis 6400 zusammen. Es entsteht in einer mit Borsäure beschickten Spiritus- oder Gasflamme und unter gewissen Bedingungen[1]) auch im gewöhnlichen Kohlebogen ohne besondere Zusätze. Die letztere Tatsache wurde durch die Anwesenheit von Borverbindungen in der Kohle erklärt, und eine solche Verbindung als Ursprung des Spektrums angesehen. Indessen werden wir hier darlegen, daß ein Vergleich des Borsäurespektrums mit den Chappuisbanden des Ozons, wie diese von Wulf[2]) gemessen und geordnet sind, eine Übereinstimmung zeigt, die man schwerlich für zufällig halten kann.

Messungen der Intensitätsmaxima des Borsäurespektrums liegen in mehreren älteren Arbeiten vor[3]). Da aber derzeit eine genauere Lagenbestimmung der Maxima möglich ist, werden hier einige vom Verfasser ausgeführte Messungen mitgeteilt. Sie sind durch Photometrieren zweier Aufnahmen eines kleinen Plangitters (Dispersion 32 Å/mm) erhalten worden. Als Lichtquelle diente ein Kohlebogen in Sauerstoff von 60 mm Druck.

---

[1]) Eine notwendige Bedingung ist eine sauerstoffhaltige Atmosphäre. Das Spektrum entsteht in Luft, Kohlensäure oder Sauerstoff, nicht aber in Wasserstoff und Stickstoff.

[2]) O. R. Wulf, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 507, 1930.

[3]) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie.

Die Chappuisbanden sind nach Wulf diffus, so daß genaue Angaben ihrer Lagen etwas schwierig waren. Trotzdem ist es ihm gelungen, die Wellenzahlen der Absorptionsmaxima in eine Formel einzuordnen, und zwar

$$\nu = 16625 + v'\,(1099 - 20\,v') - 435\,v'',$$

die allerdings nur annähernd richtig sein soll. v'' nimmt nur die Werte 0 und 1 an. Die Mehrzahl der Messungen liegt leider nur in dieser Form vor.

§ 1. In der Tabelle 1 findet man die aus Wulfs Formel errechneten Wellenzahlen und die gemessenen Wellenlängen, wo diese angegeben sind, neben den Wellenlängen und Wellenzahlen der Intensitätsmaxima im Borsäurespektrum.

Tabelle 1.

v'	$v''=0$				$v''=1$			
	Ozon, Wulf		Borsäure, Verf.		Ozon, Wulf		Borsäure, Verf.	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
0	6015	16 625	6016	16 620	6175	16 190	6179 ± 15	16 180 ± 40
1	5650	17 704	—	—	5790	17 269	5796	17 250
2	5335	18 743	—	—	—	18 308	5480	18 245
3	—	19 742	—	—	—	19 307	5182	19 290
4	—	20 701	—	—	—	20 266	4920	20 320
5	—	21 620	—	—	—	21 185	4711	21 220
6	—	22 499	—	—	—	22 064	4528	22 080
7	—	23 338	—	—	—	22 903	4371	22 870
8	—	24 137	—	—	—	23 702	4189	23 865
9	—	24 896	—	—	—	24 461	4078	24 515

Außerdem liegt im Borsäurespektrum bei λ 6403 ($\nu = 15615\ \mathrm{cm^{-1}}$) eine Bande, die nicht in Absorption auftritt. Weniger ausgeprägt als die übrigen Banden erscheint eine solche bei λ 5724 ($\nu = 17465\ \mathrm{cm^{-1}}$). Diese Bande tritt auch in Wulfs Spektrogrammen hervor, obschon sie nicht in die Formel hineinpaßt. Eine Bande bei λ 5594, die von Eder und Valenta gemessen ist, fehlt auf meinen Platten.

Die Deutung des Chappuisspektrums nach Wulf geht aus seiner Formel hervor. In Absorption tritt mit besonderer Stärke der Bandenzug mit $v'' = 0$ hervor, wie es zu erwarten ist. In Emission („Borsäurebanden") dagegen ist dieser bis auf die (0,0)-Bande unterdrückt.

Dieser Intensitätsunterschied erklärt sich durch folgende Überlegung. Es sei in dem absorbierenden Ozongas N_0 die Zahl der Moleküle im Zustande $v'' = 0$, dessen statistisches Gewicht sei g_0, und S_0 die Wahrscheinlichkeit für den Übergang zu einem gewissen Kernschwingungsniveau $v' = v'_n$ des oberen Zustandes. Die entsprechenden Größen im Zustande

$v'' = 1$ seien N_1, g_1 und S_1. In Absorption ist nun die Intensität der Bande $(v_n', 0)$ bestimmt durch das Produkt $N_0 S_0$ und die der Bande $(v_n', 1)$ durch $N_1 S_1$. Für das Intensitätsverhältnis a zwischen den beiden Banden findet man

$$a = \frac{N_1 S_1}{N_0 S_0} = \frac{g_1 S_1}{g_0 S_0} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

mit $\nu = 435\, c$ (435 ist die Energiedifferenz zwischen $v'' = 0$ und $v'' = 1$ in cm^{-1}, c die Lichtgeschwindigkeit). In Emission hat man das entsprechende Intensitätsverhältnis

$$b = \frac{g_1 S_1 \nu_1^3}{g_0 S_0 \nu_0^3},$$

wo ν_0 und ν_1 die Frequenzen der Banden $(v_n', 0)$ und $(v_n', 1)$ bedeuten. Es ist also

$$\frac{b}{a} = \frac{\nu_1^3}{\nu_0^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}}.$$

Findet die Absorption bei Zimmertemperatur statt, so ergibt sich, daß der Wert von b/a zwischen 7,9 für $v_n' = 0$ und 8,1 für $v_n' = 9$ variiert.

Über die Größe a haben wir aus früheren Arbeiten einige Kenntnis, die uns den Wert von b zu schätzen gestattet. Nach den Angaben Wulfs[1]) ist für $0 \leqq v_n' \leqq 2$, $a < 1$; doch fällt im Anfang des Bandenzuges mit $v'' = 0$ die Intensität mit wachsendem v' merkbar ab. In dem Absorptionsdiagramm nach Colange[2]) findet man für $v_n' \geqq 3$, $a \sim 1$. b nimmt demnach solche Werte an, daß man, mit Rücksicht auf den diffusen Charakter des ganzen Spektrums, von dem Bandenzug mit $v'' = 0$ in Emission nur den Anfang als beobachtbar erwarten kann. Die obige Rechnung liefert somit ein mit den Verhältnissen im Borsäurespektrum völlig übereinstimmendes Ergebnis.

Die intensivste, im Ultrarotspektrum des Ozons beobachtete Frequenz ist nicht die in Wulfs Formel vorkommende 435 cm^{-1}, wovon nur vielleicht die Oberschwingungen gemessen sind[3]), sondern die Frequenz 1015 cm^{-1} (Fig. 1)[4]). Diese ist zu groß, als daß es bei Zimmertemperatur eine hinreichende Anzahl von Molekülen in dem entsprechenden Schwingungszustand gäbe, um in Absorption den Übergang 1015 → 16625 beobachtbar zu machen. Der Übergang 16625 → 1015 in Emission ist dagegen zu erwarten und tritt tatsächlich mit großer Intensität auf. Es ist dies die oben

[1]) l. c.

[2]) G. Colange, Journ. de phys. **8**, 254, 1927.

[3]) E. Ladenburg u. E. Lehmann, Ann. d. Phys. **21**, 305, 1906; O. R. Wulf, l. c.

[4]) E. Ladenburg u. E. Lehmann, l. c.

erwähnte Bande bei λ 6403 (15615 cm^{-1}). Übergänge nach den gestrichelten Pfeilen in Fig. 1 sind weniger wahrscheinlich, weil sie gleichzeitige Änderungen zweier Quantenzahlen der Schwingung bedeuten würden. Solche Übergänge kommen auch nicht im Spektrum vor. — Die Bande bei λ 5724 (siehe oben) erscheint in Absorption mit erheblicher Intensität, und da sie unzweifelhaft demselben Bandensystem wie die übrigen Banden zugehört, läßt sie sich als Übergang von einem Kernschwingungsniveau des oberen Elektronenzustandes zu dem Normalzustand deuten. Diese Annahme führt zu der Frequenz 840 cm^{-1} und kommt für die Kernschwingung in Frage.

Die Übereinstimmung des „Borsäurespektrums" mit dem Ozonspektrum ist im ersten Augenblicke überraschend. Es fragt sich erstens: Warum ist Bor immer anwesend, wo dies Spektrum auftritt? Und zweitens: Warum zeigt sich das Spektrum nicht in den zahlreichen übrigen Fällen, wo Ozon gebildet wird, in Flammen, Funken usw.?

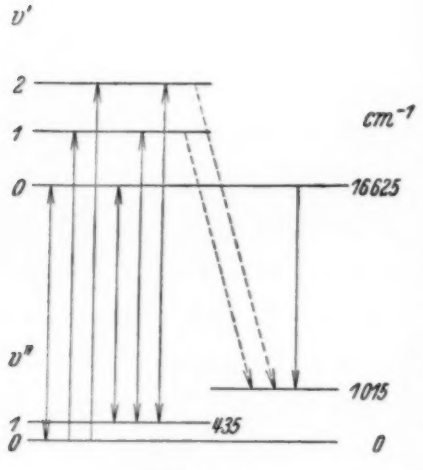


Fig. 1.

Gegen die erste Frage kann man folgende aufstellen: Sind im Falle des Kohlebogens die winzigen Mengen vorhandenen Bors wirklich wesentlich für das Erscheinen der „Borsäurebanden"? Um dies zu entscheiden, wurde ein Versuch mit reinem Graphit (Aschengehalt angeblich 0,02%) ausgeführt. Die diffusen Banden traten deutlich hervor, obgleich dieser Bogen nicht ruhig brannte und daher keine gute Lichtquelle bildete. Leider zeigte sich aber, daß auch der Graphit borhaltig war. Das an sich sehr intensive Bordublett $\lambda\lambda$ 2498—97 erschien auf der Platte, jedoch schwächer als jede der Siliciumlinien $\lambda\lambda$ 2507, 2514, 2516, 2519, 2524, 2529. Entscheidend ist also dieser Versuch vielleicht nicht, doch macht er den Einfluß des Bors unwahrscheinlich.

Daß aber das Vorhandensein von Bor die Ursache zum Auftreten des Spektrums in der Borsäureflamme ist, kann natürlich nicht bezweifelt werden. Die Erklärung hierfür hängt mit der zweiten Frage zusammen.

Daß die Chappuisbanden diffus erscheinen, kann man, wie es Wulf[1]) getan hat, durch Prädissoziation des oberen Zustandes erklären. Es ist

[1]) l. c.

aber eine bekannte Tatsache, daß die weit überwiegende Mehrzahl von Molekülen in einem prädissoziierten Zustand durch strahlungslosen Übergang dissoziiert, so daß nur ein verschwindender Bruchteil für strahlenden Übergang zu niederen Zuständen übrig bleibt. Letzterer Prozeß wird daher nur in Ausnahmefällen beobachtbar sein. Hiermit ist unsere zweite Frage beantwortet.

Damit das Spektrum unter den obigen Bedingungen doch erscheinen kann, bedarf es einer ungemein großen Zahl von Molekülen im oberen Zustand. Es ist nun möglich, daß in der Borsäureflamme, durch einen Stoß, woran das Molekül einer Borverbindung beteiligt ist, sich Ozon in dem betreffenden prädissoziierten Zustand sehr leicht bildet und so eine merkliche Strahlung möglich wird.

§ 2. Nachdem der Kohlebogen in Sauerstoff als Lichtquelle für ein Emissionsspektrum des Ozons erkannt war, wurde in anderen Spektralgebieten nach möglichen Banden des Ozons gesucht. Der ultraviolette Teil ist von Fremdspektren beherrscht und konnte demnach nicht unter-

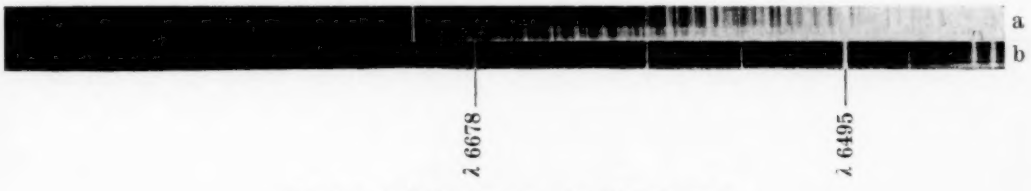


Fig. 2. a) Kohlebogen. b) Eisenbogen.

sucht werden. Aber an das rote Ende des Chappuisgebietes schließt sich ein eigenartiges Spektrum, das, soweit der Verfasser weiß, früher nicht bekannt war. Dieses wurde in der zweiten Ordnung in einem Plangitterspektrographen aufgenommen, dessen Brennweite 170 cm betrug, wobei das Gitter die Größe 5 × 8,5 cm² hatte. Die Dispersion ist in der zweiten Ordnung 5 Å/mm. Die Aufnahme, die nach sechsstündigem Exponieren erhalten worden ist, wird in Fig. 2 wiedergegeben.

Das Spektrum scheint sich weit in das Ultrarote zu erstrecken und besteht, oberflächlich betrachtet, aus Gruppen von Linien mit größerer Intensität als in der Umgebung. Die Gruppen bilden eine Reihe, die nach Rot schwach abschattiert ist[1]). Untersucht man jede einzelne Gruppe näher, so findet man unter den Linien eine, die dem Aussehen nach eine Kante ist. Diese Kanten bilden miteinander eine ziemlich regelmäßige

[1]) Das Spektrum hat somit eine gewisse Ähnlichkeit mit dem des Bormonoxyds (W. Scheib, ZS. f. Phys. **60**, 74, 1930). Ein Vergleich zeigt aber, daß die beiden Spektren nicht identisch sind.

Reihe. Die Wellenzahlen eines Teils derselben werden in Tabelle 2 mit einer willkürlich angefangenen Numerierung wiedergegeben. Nr. 10 konnte wegen einer starken in der Nähe liegenden Atomlinie nicht gemessen werden.

Tabelle 2.

Nr.	ν	Nr.	ν	Nr.	ν
1	15 166,4	6	15 028,4	11	14 866,3
2	140,4	7	14 998,1	12	834,1
3	114,3	8	966,7	13	798,6
4	086,4	9	934,8	14	762,1
5	058,1	10	—		

Ob die Reihe der Kanten eine Schwingungs- oder eine Rotationsfolge ist, kann vor einer genauen Analyse nicht entschieden werden. Da der Abstand zweier benachbarten Linien schon im Anfang der Reihe ungefähr $25\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist, dürfte man in keinem Falle ein zweiatomiges Molekül als Ursprung des Spektrums erwarten können. Ist aber das betreffende Molekül mehratomig, so ist beides möglich. Deformationsschwingungen können recht niedrige Frequenzen haben; so finden z. B. Jakowlewa und Kondratjew[1]) bei Ozon eine Frequenz von $59\,\mathrm{cm}^{-1}$. Andererseits kann die Rotation um die kleinere Hauptträgheitsachse eines mehratomigen Moleküls Banden mit sehr großen B-Werten geben. Wenn das bei dieser Bande der Fall ist, haben wir hier ein Beispiel der doppelten Rotationsstruktur, die am schönsten bei NO_2 hervortritt[2]).

Selbstverständlich kann noch nicht mit einiger Sicherheit behauptet werden, daß das neue Spektrum dem Ozon zugehört. Dafür spricht jedoch der Umstand, daß es anscheinend von einem mehratomigen Molekül emittiert wird und daß Emissionsspektren von solchen Molekülen sonst weniger allgemein vorkommen, aber in derselben Lichtquelle beobachtet werden, und zwar eben von Ozon. Die Analyse, die der Verfasser gegenwärtig versucht, wird vielleicht in dieser Frage Gewißheit geben.

Zum Schluß möchte ich dem Direktor des Instituts, Herrn Professor E. Hulthén, für seine wertvollen Ratschläge herzlichst danken.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, November 1932.

[1]) A. Jakowlewa u. W. Kondratjew, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 471, 1932.

[2]) A. Herrmann, Ann. d. Phys. **15**, 89, 1932.

Über den langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums des Nachthimmellichtes.

Von **L. A. Sommer** in Berlin.

(Eingegangen am 8. November 1932.)

Es wird zu zeigen versucht, daß die langwelligen Teile der sichtbaren Spektren des Nachthimmellichtes und des Nordlichtes wellenlängenmäßig weitgehend übereinstimmen und daß die in einer vorhergehenden Arbeit gegebene quantentheoretische Deutung des langwelligen Teiles des Nachthimmellichtspektrums infolgedessen die Analyse des entsprechenden Teiles des Nordlichtspektrums einschließt.

In einer vorhergehenden Arbeit[1]) unter obigem Titel wurden Beobachtungen des langwelligen Teiles des sichtbaren Spektrums des Nachthimmellichtes beschrieben und gedeutet. Außerdem ergab der Vergleich der Wellenlängenmessungen mit den Messungen des entsprechenden Teiles des Nordlichtspektrums eine, wenn man die Schwierigkeit genauer Messung berücksichtigt, auffallende Übereinstimmung der Wellenlängenstruktur (vgl. die folgende Tabelle), aber anscheinend stark abweichende Intensitäten. Aus der Übereinstimmung der Wellenlängen wurde geschlossen, daß die Deutung des langwelligen Teiles des Nachthimmellichtspektrums die Analyse des entsprechenden Teiles des Nordlichtspektrums einschließt.

Zu dieser Frage hat Vegard[2]) kürzlich Stellung genommen durch Veröffentlichung neuer Messungen des Nordlichtspektrums, die sich bis ins Rot erstrecken. Er findet im langwelligen Teil dieses Spektrums einige neue Linien, die zum Vergleich mit den früheren Messungen des Nordlichtes und des Nachthimmellichtes in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt sind.

Beim Vergleich der Messungen der verschiedenen Beobachter beachte man, daß Vegards neueste Messungen (1932), obwohl sie mit einem Spektrographen größerer Dispersion ausgeführt sind, für die bekannte grüne Nordlichtlinie λ 5577,350 den Wert λ 5583,2 ergeben. *Also einen um fast 6 Å zu hohen Wert!* Ebenso zeigen seine übrigen Messungen von

[1]) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **77**, 374, 1932.
[2]) L. Vegard, ZS. f. Phys. **78**, 574, 1932.

Vergleich der Wellenlängen des langwelligen Teiles des sichtbaren Spektrums des Nachthimmellichtes und des Nordlichtes.

Nordlicht				Nachthimmellicht
Gyllenskiöld 1886	Gyllenskiöld 1886	Vegard ältere Messungen	Vegard 1932	Verf.
5264	—	—	—	5265 (1)
5303	5297	—	—	5314 (1)
5353	5352	—	—	5360 (2)
5377	—	—	—	—
5411	5410	—	—	—
5449	—	—	—	5449 (2)
5482	—	—	—	5477 (2)
5510	—	—	—	5509 (1)
5539	—	—	—	5539 (1)
5568	**5580**	**5578**	**5583,2**	**5577 (10)**
—	—	—	—	5682 (1)
—	—	—	—	5716 (2)
5776	—	—	—	5775 (2)
—	—	—	—	5816 (1)
—	—	—	**5894,9**	**5888 (9)**
5944	5952	5944	—	5936 (2)
—		—	5993,9	5991 (3)
6038		—	—	—
6122		—	—	6115 (1)
—		—	—	6207 (2)
—		—	—	6229 (2)
6306		**6320**	**6309,1**	**6300 (7)**
—		—	6374,7	6363 (2)
—		—		6418 (1)
6451		6465		6479 (4)
—		—		**6528 (6)**
6574		6571		6582 (3)
|		|		**6863 (6)**

Die senkrechten Striche in der Tabelle zeigen an, daß die Beobachter in diesem Spektralgebiet nicht gemessen haben.

1932 im langwelligen Teil gegenüber meinen Messungen (vgl. Spalte 5 und 6 der Tabelle) einen Wellenlängenunterschied von gleicher Richtung und ähnlicher Größe. Wenn man daher Vegards Messungen um etwa 6 Å verkleinert, fallen sie so nahe mit den (in der Tabelle unterstrichenen) stärksten Linien meiner Spektrogramme zusammen, daß die Identität der Linien sehr wahrscheinlich ist. Daher wird Vegards Vermutung (vgl. seine Arbeit S. 573): „Ist unser Nordlichtspektrogramm nicht mit einem unerklärbaren systematischen Fehler im langwelligen Teil behaftet ...“ fast zur Gewißheit. Wenn man weiter berücksichtigt, daß alle übrigen Messungen der Tabelle infolge geringer Intensität mit Spektrographen sehr kleiner Dispersion ausgeführt sind und man infolgedessen mit Meßfehlern von einigen Ångströmeinheiten rechnen muß, erscheint die Übereinstimmung der Messungen der verschiedenen Beobachter des langwelligen Teiles des

Nordlichtes und des Nachthimmellichtes so weitgehend[1]), daß die Identität der Linien wohl als gesichert gelten darf.

Dies gilt insbesondere auch von den roten Linien (λ 6300, λ 6363). Hier liefert sogar das Intensitätsverhältnis der beiden Linien eine wesentliche Stütze für die Identität von Vegards Messungen im Nordlicht und den meinen im Nachthimmellicht:

Paschen beobachtet die beiden Linien im Entladungsrohr und findet nur einen geringen Intensitätsunterschied entsprechend seiner Deutung:

$$\lambda\,6300\,(5) = 2\,p\,{}^3P_2 - 2\,p\,{}^1D_2 \text{ von O},$$
$$\lambda\,6364\,(4) = 2\,p\,{}^3P_1 - 2\,p\,{}^1D_2 \text{ von O}.$$

Im Spektrum des Nachthimmellichtes ist λ 6300 gegenüber λ 6363 wesentlich verstärkt entsprechend meiner Deutung von λ 6300 als Strahlungsprodukt verschiedener chemischer Träger, nämlich:

$$\lambda\,6300\,(7) = \begin{cases} 2\,p\,{}^3P_2 - 2\,p\,{}^1D_2 \text{ von O}, \\ {}^3\Sigma_g^- - {}^1\Sigma_g^+, \quad v'' = 0, \quad v' = 2 \text{ von } O_2, \\ 3\,\nu_1 + \nu_2 + \delta \text{ von } H_2O. \end{cases}$$

$$\lambda\,6363\,(2) = 2\,p\,{}^3P_1 - 2\,p\,{}^1D_2 \text{ von O}.$$

[1]) Zu den eigenen Messungen sei, die Angaben meiner Arbeit ergänzend, folgendes nachgetragen: die Abstände der gemessenen Linien in Millimetern sind folgende (meiner Arbeit entnommen): — 0,082, — 0,013, 0,047, 0,154, 0,180, 0,218, 0,298, 0,405, 0,447, 0,500, 0,541, 0,614, 0,659, 0,702, 0,805, 0,880, 0,896, 0,954, 1,001, 1,041, 1,082, 1,113, 1,150, 1,197, 1,239, 1,269, 1,320, 1,369, 1,540. Die Abstände der Linien betragen also mehrere hundertstel Millimeter. — Die Einstellgenauigkeit einer scharfen Spektrallinie beträgt 0,001 mm. Dementsprechend ist bei der angewendeten Dispersion die Meßgenauigkeit etwa 1 Å. Dies wurde durch Ausmessung einer Neonaufnahme geprüft und bestätigt. Die Linien des Nachthimmellichtspektrums waren weniger scharf. Daher schwankt die Einstellgenauigkeit (abgesehen von einigen ganz schwachen Linien, deren Realität früher als unsicher angegeben wurde) um einige Einheiten der dritten Dezimale (vgl. meine Arbeit, Tabelle 2, S. 379). Durch Mittelbildung über mehrere Messungen derselben Linien (Methode der kleinsten Quadrate) ließ sich die Ungenauigkeit in der Einstellung größtenteils eliminieren. Daher dürfte der Fehler in der Wellenlängenbestimmung etwa 2 Å vom Mittelwert betragen. Mit dieser Meßgenauigkeit ließ sich die Analyse der stärkeren Linien des Spektrums durchführen. Ausdrücklich sei hervorgehoben, daß ich nicht „Deutungsmöglichkeiten diskutiert" habe (vgl. Vegards Arbeit S. 574), vielmehr habe ich eine und nur eine Lösung des Problems gegeben und begründet (vgl. die „Zusammenfassung" am Anfang meiner Arbeit). Daß es gelang, sie aus einem Spektrum kleinster Dispersion zu gewinnen, machte die Untersuchung besonders reizvoll.

Vegard vergleicht die Intensität seiner Linien mit den von Paschen gemessenen und schreibt: „Nach Paschen ist für Sauerstoff die Linie 6300 ein wenig stärker als 6364. In einer willkürlichen Intensitätsskale (0 bis 100) gibt er den Linien die Intensitäten 5 bzw. 4. *Im Nordlichtspektrum ist aber die Linie 6309 etwa doppelt so stark wie die Linie 6375.* Da man hier mit zwei Komponenten eines Tripletts, welche demselben Anfangszustand entsprechen, zu tun hat, sollte man ein recht invariantes Intensitätsverhältnis erwarten."

Vegard beobachtet also eine ähnliche Verstärkung von λ 6300 gegenüber λ 6364 im Nordlicht wie ich im Nachthimmellicht. Der Unterschied ist bei meiner Beobachtung noch etwas ausgeprägter, da die H_2O-Bande λ 6300 im Nachthimmellicht intensiver ist als im Nordlicht (vgl. auch die H_2O-Banden λ 5888 und λ 6528).

Daß das von Vegard im Nordlicht gemessene Intensitätsverhältnis der beiden roten Linien nicht mit dem von Paschen im Entladungsrohr beobachteten, sondern mit dem von mir im Nachthimmellicht gemessenen ungefähr übereinstimmt, *darf als weiterer Beitrag für die Identität der Strahlungen im Nachthimmellicht und im Nordlicht und ihrer obigen Deutung angesehen werden.*

Berlin, 18. Dezember 1932.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Die γ-Strahlen von ThC und ThC″ und die Feinstruktur der α-Strahlen.

Von **Lise Meitner** und **Kurt Philipp** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 23. Dezember 1932.)

Durch Versuche mit reinen ThC″- bzw. ThC + C″-Präparaten wurde geprüft, welche γ-Linien den Übergängen ThC—ThC″ und ThC″—ThPb zuzuordnen sind. Unter Berücksichtigung der neuen Rosenblumschen Messungen ergab sich eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit der nach Gamow bestehenden Beziehung zwischen α-Feinstruktur und γ-Strahlenemission.

Einleitung. Die Frage der eindeutigen Zuordnung der γ-Strahllinien zu den einzelnen Zerfallsprodukten hat in neuerer Zeit eine besondere Bedeutung gewonnen für das Problem der Entstehung der γ-Strahlen. Gamow hat bekanntlich die zuerst von Rosenblum[1]) aufgefundene Feinstruktur der α-Strahlen mit dem Auftreten monochromatischer γ-Strahlen in Zusammenhang gebracht.

Es war seit langem experimentell bewiesen, daß die γ-Strahlen *nach* einem α- oder β-Zerfall auftreten, derart, daß der durch den Zerfall angeregte Kern unter Emission von γ-Strahlen in seinen Grundzustand übergeht[2]). Der eine von uns hatte bereits im Jahre 1922 darauf verwiesen, daß die beim Radium selbst auftretende monochromatische γ-Strahllinie, deren Energie weniger als 1% der α-Strahlenenergie des Radiums beträgt, möglicherweise eine Inhomogenität der α-Strahlen bedingen könnte, die sich in der Vergrößerung des sogenannten Streugebiets bemerkbar machen sollte[3]).

A. Smekal[4]) hat diesen Gedanken schärfer gefaßt, indem er sagte, daß die nach α-Strahlenzerfall emittierte γ-Strahlung das Vorhandensein von α-Strahlenspektren verlange, derart, daß „mehrere Gruppen von α-Strahlen mit verschiedenen Geschwindigkeiten zu erwarten sind, deren Energiedifferenzen Niveauunterschiede des Atomkerns entsprechen müssen".

---

[1]) S. Rosenblum, Ann. de phys. **10**, 422, 1928; Journ. de phys. **1**, 438, 1930.

[2]) L. Meitner, ZS. f. Phys. **9**, 131, 145, 1922; **34**, 807, 1925; C. D. Ellis u. H. W. Wooster, Proc. Camb. Phil. Soc. **22**, 844, 1926.

[3]) L. Meitner, ZS. f. Phys. **9**, 152, 1922.

[4]) A. Smekal, ebenda **10**, 294, 1922.

Smekal verweist bereits in diesem Zusammenhang auf die α-Strahlen übernormaler Reichweite. Gamow[1]) hat auf Grund der Tatsache, daß die γ-Strahlenemission eine Folgeerscheinung des radioaktiven Zerfalls ist, unabhängig von den genannten älteren Darlegungen folgende Überlegung angestellt:

Wenn ein Atomkern nach der vorangegangenen Emission des α-Teilchens in einem angeregten Zustand zurückbleibt, so wird die kinetische Energie des α-Teilchens um den Betrag der Kernanregungsenergie kleiner sein als bei einer Emission, bei der der Kern im Grundzustand zurückbleibt. Der Übergang des Atomkerns aus dem angeregten in den Grundzustand erfolgt unter Emission einer entsprechenden γ-Strahlung, deren Energie gleich sein muß der Energiedifferenz der α-Strahlgruppen der Muttersubstanz. Jede auf eine α-Strahlenumwandlung folgende γ-Strahlenemission verlangt danach das Auftreten einer Feinstruktur bei den von dem ursprünglichen Kern ausgesandten α-Strahlen, sofern bei einem derartigen Zerfall nicht alle Kerne im selben Anregungszustand zurückbleiben.

Rosenblum hat durch Untersuchung des Geschwindigkeitsspektrums in einem extrem hohen Magnetfeld eine solche Feinstruktur zum ersten Male bei den α-Strahlen von ThC nachgewiesen[2]). Er erhielt fünf nahe beieinander liegende diskrete Geschwindigkeitsgruppen. Zum Verständnis des ganzen Vorganges sei hier das Zerfallsschema des ThC angegeben, das einer sogenannten radioaktiven Verzweigung entspricht, von der aber hier nur der eine Zweig in Betracht kommt. Das dem betreffenden Kern beigesetzte Sternchen bedeutet, daß der Kern in einem angeregten Zustand ist.

$$\mathrm{ThC} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{ThC''}^{*} \xrightarrow{\gamma} \mathrm{ThC''} \xrightarrow{\beta} \mathrm{ThPb}^{*} \xrightarrow{\gamma} \mathrm{ThPb}.$$

Aus verschiedenen älteren Messungen ging hervor, daß die bei ThC + C″ auftretenden γ-Strahlen größtenteils nach dem Zerfall des ThC″, also von dem angeregten Thorbleikern emittiert werden müssen. Hahn und Meitner[3]) hatten gefunden, daß höchstens 5% der gesamten γ-Strahlenionisation von γ-Strahlen des angeregten ThC″ herrühren können.

Nach der Gamowschen Auffassung muß wegen der Feinstruktur der α-Strahlen des ThC das nach dem Zerfall von ThC vorhandene angeregte ThC″ γ-Strahlen emittieren, und daher müssen die diesen γ-Strahlen

[1]) G. Gamow, Nature **126**, 397, 1930. Bau des Atomkerns. Berlin, Verlag Springer, 1932. S. 73ff.

[2]) l. c.

[3]) O. Hahn u. L. Meitner, Phys. ZS. **14**, 873, 1913.

zugeordneten β-Strahlgruppen im natürlichen β-Spektrum der betreffenden Substanz vorhanden sein. Wegen der kurzen Lebensdauer von ThC'' (Halbwertszeit 3,1 Minuten) war bis zur Aufstellung der Gamowschen Theorie nur ThC + C'' im Gleichgewicht auf sein natürliches β-Spektrum untersucht worden und auf Grund der schon erwähnten Befunde von Hahn und Meitner waren alle γ-Linien dem Übergang ThC'' $\rightarrow$ ThPb zugeordnet worden. Gamow hatte schon in seiner ersten Arbeit darauf hingewiesen, daß unter diesen γ-Linien einige seien, die mit den Rosenblumschen Energiedifferenzen in guter Übereinstimmung sind und deren sekundäre β-Strahlgruppen daher dem Übergang ThC $\rightarrow$ ThC'' angehören müssen. Als intensivste unter diesen γ-Linien gab Gamow die Linien von 279 kV und 40,8 kV an. Die Frage war experimentell zu entscheiden, wenn es gelang, ThC'' getrennt von ThC auf sein natürliches β-Strahlspektrum zu untersuchen und festzustellen, ob die den genannten γ-Linien zugehörigen β-Strahlgruppen beim ThC'' auftreten oder nicht. Nach Gamow durften sie nicht vorhanden sein, denn sie sollen ja von dem durch den ThC-Zerfall entstehenden angeregten ThC''-Kern emittiert werden, und ein von ThC + C'' abgetrenntes ThC'' wird natürlich keine durch den vorangegangenen Zerfall noch angeregten Kerne enthalten.

Da beim Arbeiten mit *reinem* ThC'' nur geringe Intensitäten zu erzielen sind, muß man sich bei der Untersuchung zunächst auf die intensiveren β-Gruppen beschränken.

Wir haben nun vor etwa einem Jahr derartige Versuche mit reinem ThC'' ausgeführt[1]) und dabei die erwähnten β-Gruppen gefunden, was als Widerspruch mit der Gamowschen Theorie gedeutet werden mußte.

C. D. Ellis[2]) hat etwas später ähnliche Versuche veröffentlicht und dabei in Übereinstimmung mit uns die zur γ-Linie von 279 kV gehörigen β-Gruppen beim ThC'' nachgewiesen. Dagegen wurden die β-Gruppen der γ-Linie von 40,8 kV, soweit sie überhaupt beobachtet wurden, auf Verunreinigung durch ThC zurückgeführt, und Ellis schloß daher, daß diese Linie in Übereinstimmung mit der Gamowschen Theorie dem Übergang ThC $\rightarrow$ ThC'' angehört.

Wir haben seither diese Versuche mit größerer Genauigkeit wiederholt und unsere früheren Resultate bestätigt; aber ihre Deutung hat sich da-

[1]) L. Meitner u. K. Philipp, Naturwissenschaften **19**, 1007, 1931.
[2]) C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 396, 1932.

durch verschoben, daß es sich auf Grund der jetzt sehr genauen Feinstrukturmessung von Rosenblum[1]) herausgestellt hat, daß an Stelle der von Gamow den Feinstrukturen zugeordneten intensiven Linie von 279 kV in Wirklichkeit die schwächere γ-Linie von 292 kV zu setzen ist und daß ferner Rosenblum[2]) mit Hilfe seines extrem hohen Magnetfeldes nachweisen konnte, daß die γ-Linie von 40,8 kV ein sehr enges Dublett darstellt.

Wir werden auf diesen Punkt noch zurückkommen, nachdem wir unsere speziellen Versuchsergebnisse im einzelnen angeführt und diskutiert haben.

Versuchsmethode. Das Arbeiten mit einer Substanz, die in 3,1 Minuten zur Hälfte zerfällt, verlangt eine bestimmte Arbeitstechnik, und es ist vielleicht nicht uninteressant, ein paar Worte darüber zu sagen. Das ThC'' wurde in üblicher Weise durch Rückstoß aus einem starken ThC + C''-Präparat gewonnen, wobei ein Aluminiumdraht von 0,3 mm Durchmesser in 0,5 mm Entfernung von dem ThC-Präparat aufgestellt und 10 bis 15 Minuten exponiert wurde. Dann wurde der Draht in einer Länge von etwa 8 mm abgeschnitten, auf ein Aluminiumschiffchen montiert und das Präparat in einem γ-Elektroskop gemessen. Das Schiffchen wurde dann in den üblichen magnetischen Spektralapparat, in den vorher schon die photographische Platte eingelegt war, eingeschoben, der Apparat luftdicht verwachst und an die Vakuumapparatur im Magnetfeld angeschlossen. Um möglichst rasch zu niedrigen Drucken im Apparat zu gelangen, wurde der Apparat im ersten Moment mit einem vorher auf Hochvakuum ausgepumpten Glaskolben verbunden und nach 15 Sekunden an eine rasch pumpende Stahldiffusionspumpe gelegt. Natürlich hatten alle Verbindungsrohre und Hähne entsprechend große Querschnitte, um einen schnellen Druckausgleich zu sichern. Durch Ausprobieren aller Handgriffe gelang es, sehr rasch zu arbeiten; 25 Sekunden nach Unterbrechung des Rückstoßes war der Draht abgeschnitten, montiert und gemessen, nach weiteren 1,5 Minuten war der verwachste Apparat an die Vakuumapparatur angeschlossen und nach einer weiteren Minute schon ein Druck von weniger als 0,01 mm erreicht. Nach Beendigung des Versuchs (es wurde 15 Minuten exponiert) wurde das Präparat wieder gemessen und seine zeitliche Abklingung verfolgt, um die Reinheit zu prüfen. Die Stärke der ThC''-Präparate betrug zu Anfang des Versuchs im Mittel 2,5 bis 4,0 mg, vereinzelt wurden auch Präparate bis zu 5,2 mg erzielt.

---

[1]) S. Rosenblum u. M. Valadares, C. R. **194**, 967, 1932.
[2]) l. c.

Die Abklingungskurven ergaben, daß die Präparate sicher weniger als $2^0/_{00}$ ThC enthielten. Die hier beschriebene Methode ist zwar unbequem, aber sie hat gegenüber der von Ellis verwendeten Methode, den Rückstoß im Versuchsapparat selbst vor sich gehen zu lassen, große Vorteile. Man erhält absolut reine Präparate und gute Ausbeute (28 bis 30%). Während Ellis 15 bis 25 Stunden exponieren mußte, haben wir alle unsere Aufnahmen in 15 Minuten erhalten[1]).

Versuchsergebnisse. Es wurden in dieser Weise bei verschiedenen Feldstärken etwa 20 ThC''-Aufnahmen gemacht in dem Bereich von $H\varrho = 500$ bis $H\varrho = 3300$. Wir geben im folgenden eine Tabelle der beobachteten ausmeßbaren β-Strahlgruppen mit den zugehörigen Intensitäten, $H\varrho$-Werten und Energien in Volt. Die mit einem Sternchen versehenen Gruppen waren bisher überhaupt nicht beobachtet worden.

Tabelle.

Nr. der Linie	Intensität	$H\varrho$	E_β in kV
1	m.	541	25,2
2	m. schw.	658	36,9
3	schw.	684	39,8
4	m.	1249	123,1
5	m.	1379	147,1
6	m. st.	1476	165,7
7	schw.	1515	173
8	„	1550*	181
9	s. st.	1604	191,6
10	schw.	1620	194,5
11	„	1850	244
12	„	1880	251
13	m.	1939	264
14	schw.	1971*	271
15	m.	1992	275,9
16	st.	2622	428,1
17	schw.	2660	438
18	st.	2910	501,5
19	schw.	2935*	508
20	m.	3178	572
21	m.	3224*	584

Die Meßgenauigkeit der Linien ist natürlich wegen der schwächeren Intensität geringer als bei Aufnahmen mit ThC + C'', die wir für alle verwendeten Magnetfelder zur Kontrolle auch durchgeführt haben. Ein

[1]) Die als Ausgangsmaterial dienenden ThC-Präparate wurden nach einem besonderen Verfahren von O. Erbacher hergestellt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

Vergleich der in der Tabelle angeführten Werte mit den Messungen an den Kontrollaufnahmen zeigte aber, daß die maximalen Abweichungen in den $H\varrho$-Werten selbst bei den schwächsten Linien nur etwa 1% betrugen.

Diskussion der Resultate. In Übereinstimmung mit der Gamowschen Theorie fehlt beim ThC″ die β-Gruppe von 204 kV, die durch eine γ-Linie von 292 kV im K-Niveau ausgelöst wird. Dagegen sollten nach der Rosenblumschen α-Feinstruktur die β-Gruppen 1, 2 und 3, die einer γ-Linie von 40,8 kV angehören, nicht auftreten, ebenso die Gruppe 11, die Gruppe 15 und die Gruppen 18 und 20; diese letzteren rühren von einer γ-Linie mit 588 kV Energie her.

Die Intensitäten der Gruppen 1, 2 und 3 sind aber im Vergleich mit anderen Linien viel geringer als bei den Aufnahmen mit ThC + C″ im Gleichgewicht. Wir konnten durch Aufnahmen mit verschieden starken ThC + C″-Präparaten zeigen, daß diese Linien ungefähr gleiche Intensitäten beim ThC″ und beim ThC + C″ besaßen, wenn das ThC″ auf gleiche Belichtungszeiten bezogen im Mittel etwa sechsmal stärker war als das ThC + C″-Präparat. Das beweist, daß diese β-Linien sowohl beim ThC wie beim ThC″ auftreten und daß die von Rosenblum bei sehr hohen Magnetfeldern aufgefundene Aufspaltung jeder der drei Gruppen in zwei enge Dubletts dadurch seine Erklärung findet. Die schwächeren Begleiter gehören dem Übergang ThC″ → ThPb an, die stärkeren Linien dem Übergang ThC → ThC″, in Übereinstimmung mit der Gamowschen Theorie der Feinstruktur, die gerade für diesen Übergang eine große Intensität fordert. Ganz ähnlich scheinen die Verhältnisse bei den Gruppen 18 und 20 zu liegen. Nach brieflicher Mitteilung von S. Rosenblum haben sich auch diese Gruppen als Dublette erwiesen; nur liegen hier nach unseren ThC″-Aufnahmen die Intensitätsverhältnisse gerade umgekehrt. Hier gehören die intensiven Linien zum Übergang ThC″ → ThPb und die schwachen Begleiter zum Übergang ThC → ThC″. Und auch das stimmt wieder sehr gut mit der Gamowschen Theorie, weil nach den Rosenblumschen Intensitätsmessungen der α-Gruppen dieser Übergang keine große Wahrscheinlichkeit besitzt. Für das Auftreten der Gruppe 11 kann dagegen vorläufig keine Erklärung gegeben werden.

Merkwürdig liegen die Verhältnisse bei der β-Gruppe 15. Diese gehört als L-Elektronengruppe zu der γ-Linie von 292 kV, die nach Gamow als α-Feinstrukturlinie zu deuten ist und deren K-Elektronengruppe wir auch dementsprechend beim ThC″ nicht gefunden haben. Dagegen ist die L-Elektronenlinie, eben die β-Linie 15 beim ThC″, nach unseren Befunden anscheinend mit derselben Intensität vertreten wie bei ThC + C″.

Man muß daher annehmen, daß diese Elektronengruppe beim Übergang ThC'' → ThPb mit praktisch genau gleicher Energie als K-Elektronengruppe auftritt. Tatsächlich existiert auch noch eine β-Gruppe von der Energie 351 kV, die als zugehörige L-Elektronengruppe gedeutet werden könnte, derart, daß die β-Gruppen von 275,6 und 351 kV als K- und L-Elektronen einer γ-Linie von 364 kV Energie auftreten.

Die Versuchsergebnisse führen also unter Zugrundelegung der genauen Rosenblumschen Werte zu einer Bestätigung der Gamowschen Theorie des Zusammenhanges zwischen α-Feinstruktur und γ-Strahlen. Sie zeigen aber darüber hinaus, daß Atomkerne, die in der Zerfallsreihe aufeinanderfolgen, zum Teil sehr ähnliche Anregungsniveaus besitzen. ThC'' und ThPb, die sich um 1 Einheit in der Kernladung unterscheiden, besitzen nachgewiesenerweise zwei fast identische Kernübergänge von 40,6 kV und 588 kV Energie und es ist nicht unwahrscheinlich, daß noch mehrere derartige energiegleiche Übergangsmöglichkeiten existieren.

Die Gamowsche Verknüpfung der α-Feinstruktur mit der γ-Strahlung hat inzwischen noch dadurch eine überzeugende Bestätigung gefunden, daß bei fast allen α-strahlenden Substanzen, die ein γ-Spektrum emittieren, auch eine Feinstruktur der α-Strahlen nachgewiesen worden ist. Beim RaAc haben Curie und Rosenblum sechs α-Strahlengruppen nachgewiesen und möglicherweise sind noch mehr vorhanden. Und von den zwischen diesen Gruppen auftretenden Energiedifferenzen stehen sieben in recht guter Übereinstimmung mit dem beim RaAc festgestellten γ-Strahlspektrum. Dasselbe gilt für die α-Strahlen des Radiums, bei denen Rosenblum zwei Gruppen mit einer Energiedifferenz von 185 kV nachgewiesen hat, gegenüber einer beobachteten γ-Linie von 189 kV. Beim Radiothor scheint auch eine gewisse Übereinstimmung der α-Feinstruktur und der vorhandenen γ-Linien vorhanden zu sein, die darum von besonderer Wichtigkeit ist, weil es bei diesen γ-Linien fraglich schien, ob sie aus dem Kern stammen oder die K_α-Linien der charakteristischen Röntgenstrahlung darstellen. Der Nachweis der Feinstruktur entscheidet die Frage dahin, daß es Kern-γ-Strahlen sind.

Zusammenfassung.

1. Eine Wiederholung unserer früheren Versuche mit stärkeren ThC''-Präparaten bestätigt die damaligen Resultate, wonach die γ-Linien von 40,8 und 279 kV dem Übergang ThC'' → ThPb angehören.

2. Aus den neuen Rosenblumschen Messungen der α-Feinstruktur von ThC ergibt sich aber, daß die ursprüngliche Gamowsche Zuordnung

der Linie von 279 kV zu der Feinstruktur irrtümlich war und an deren Stelle die γ-Linie von 292 kV zu setzen ist. Diese Linie tritt in Übereinstimmung mit der Gamowschen Theorie beim ThC'' nicht auf.

3. Die Linie von 40,8 Volt ist in Wirklichkeit ein Dublett, dessen schwächere Komponente dem Übergang ThC'' $\rightarrow$ ThPb angehört, während die stärkere entsprechend der Gamowschen Theorie bei dem Übergang ThC $\rightarrow$ ThC'' auftritt. Dasselbe gilt nur mit umgekehrten Intensitätsverhältnissen für die γ-Linie von 588 kV.

4. Es konnten beim ThC'' 21 β-Strahlgruppen ausgemessen werden, von denen vier bisher nicht beobachtet worden waren.

Über die Multiplikation quantenmechanischer Größen.

Von **P. Jordan** in Rostock.

(Eingegangen am 17. Dezember 1932.)

Die Frage nach dem anschaulich-physikalischen Sinn der nichtkommutativen, assoziativen Multiplikation quantenmechanischer Größen wird geklärt (§ 1 bis 3). Die erhaltenen Ergebnisse legen eine bestimmte mathematische Möglichkeit zu einer Verallgemeinerung des Formalismus der bisherigen Quantenmechanik nahe, wie sie wegen der begrenzten Anwendbarkeit und der grundsätzlichen Schwierigkeiten der bisherigen Theorie notwendig ist (§ 4).

§ 1. Die Addition $A + B = C$ quantenmechanischer „meßbarer Größen" hat, wie v. Neumann erläuterte, einen anschaulich-physikalischen Sinn: C ist diejenige eindeutig bestimmte meßbare Größe, deren „Erwartungswert" in jedem Falle gleich der Summe der Erwartungswerte von A und B ist. Ferner hat die *Potenzierung* $A^n = D$ einen unmittelbaren physikalischen Sinn: D ist diejenige eindeutig bestimmte Größe, welche stets zugleich mit A einen definierten Wert besitzt, und zwar stets die n-te Potenz des von A gerade angenommenen Wertes.

Dagegen ist die *Multiplikation* $AB = E$ zweier *nichtvertauschbarer* (nicht zugleich meßbarer) Größen keiner unmittelbaren physikalischen Deutung fähig; sondern nur der Ausdruck

$$F = AB + BA \tag{1}$$

ist anschaulich deutbar, nämlich durch

$$F = (A + B)^2 - A^2 - B^2, \tag{1'}$$

wo auf der rechten Seite nur anschaulich deutbare Operationen (Addition, Quadrieren) vorkommen. Durch die Operation (1) ist aber auch die Potenzbildung mit beliebigen Exponenten bereits darstellbar, da ja

$$A^n = \tfrac{1}{2}(A^{n-1}A + AA^{n-1})$$

ist.

Alle physikalisch-statistischen Aussagen über die meßbaren Größen eines Systems setzen lediglich die Kenntnis der Resultate der Operation (1) voraus. Denn diese Aussagen gründen sich in bekannter Weise erstens auf die Bestimmung der „Einzelgrößen", aus denen sich die meßbaren Größen aufbauen:

$$A = \sum_k a'_k e_k, \quad e_k e_l = \delta_{kl} e_k,$$

$$B = \sum_k b'_k \bar{e}_k, \quad \bar{e}_k \bar{e}_l = \delta_{kl} \bar{e}_k,$$

(a'_k, b'_k die *Eigenwerte* von A, B); zweitens auf die Bestimmung der *Spuren* $Sp\,(e_k\,\bar{e}_l)$. Zur Bildung der Einzelgrößen e_k von A ist aber (außer Additionen) nur *Potenzierung* von A erforderlich. Und betreffs der erwähnten Spuren gilt

$$Sp\,(e_k\,\bar{e}_l) = \tfrac{1}{2}\,Sp\,(e_k\,\bar{e}_l + \bar{e}_l\,e_k). \tag{2}$$

Anschauliche Bedeutung besitzt z. B. das *Quadrat* $(A\,B - B\,A)^2$ der selber nicht anschaulich deutbaren Größe $A\,B - B\,A$. (Dieses Quadrat gibt ein Maß für die bei Messung von A und B *zugleich* bestenfalls erreichbare Genauigkeit). Tatsächlich kann dieses Quadrat aber auch unter alleiniger Benutzung der Operation (1) definiert werden:

$$\begin{aligned}(A\,B - B\,A)^2 = {} & (A\,B + B\,A)^2 + 2\,(A^2\,B^2 + B^2\,A^2) \\ & - \{A\,(A\,B^2 + B^2\,A) + (A\,B^2 + B^2\,A)\,A\} \\ & - \{B\,(B\,A^2 + A^2\,B) + (B\,A^2 + A^2\,B)\,B\}.\end{aligned} \tag{3}$$

Wir wollen den Prozeß der Bildung von

$$a \cdot b = \tfrac{1}{2}\,(a\,b + b\,a) \tag{4}$$

aus a und b kurz *Quasimultiplikation* nennen und ihn, wie in (4), stets mit einem Multiplikationspunkt bezeichnen. Nach dem soeben Festgestellten hängt die gesamte Statistik der Messungen, die an einem quantenmechanischen System ausgeführt werden können, nur von den Quasimultiplikationsbeziehungen, nicht von den vollständigen Multiplikationsbeziehungen zwischen den meßbaren Größen dieses Systems ab.

Wir betrachten als ein Beispiel ein im Grundzustand befindliches, translatorisch ruhendes Silberatom. Seine noch variierbaren meßbaren Größen sind die Komponenten des Drehimpulses, proportional mit einem Vektor $\mathfrak{s}$, für dessen Komponenten wir die Tabelle der Multiplikation und der Quasimultiplikation aufschreiben:

Multiplikation.

1	s_x	s_y	s_z
s_x	1	$i\,s_z$	$-i\,s_y$
s_y	$-i\,s_z$	1	$i\,s_x$
s_z	$i\,s_y$	$-i\,s_x$	1

Quasimultiplikation.

1	s_x	s_y	s_z
s_x	1	0	0
s_y	0	1	0
s_z	0	0	1

Wir illustrieren an diesem Beispiel die Tatsache, daß die Statistik der meßbaren Größen eines quantenmechanischen Systems, da sie allein durch die Quasimultiplikation bestimmt ist, keine Möglichkeit bietet, den über die Aussagen der Quasimultiplikationstabelle hinausgehenden Aussagen der

Multiplikationstabelle einen physikalischen Sinn zu erteilen. Die einzige Frage, die bei unserem Beispiel gestellt werden kann, ist diese: Das Atom sei durch ein Magnetfeld etwa parallel zur x-Richtung eingequantelt. Dann werde plötzlich das Magnetfeld in eine Richtung ξ gedreht, die einen Winkel Θ mit x einschließt. Gesucht die Wahrscheinlichkeit $w(x, \xi)$, daß das Atom sich parallel zu ξ (und *nicht* antiparallel) einstellt.

Zur Beantwortung zerlegen wir s_x und

$$s_\xi = \cos\Theta \cdot s_x + \sin\Theta\,(\cos\varphi \cdot s_y + \sin\varphi \cdot s_z) \tag{5}$$

in ihre Einzelgrößen („Hauptachsentransformation"). Da nach der Tabelle der Quasimultiplikation

$$s_x^2 = s_\xi^2 = 1 \tag{6}$$

ist, lautet diese Zerlegung:

$$s_x = \frac{1+s_x}{2} - \frac{1-s_x}{2}, \qquad s_\xi = \frac{1+s_\xi}{2} - \frac{1-s_\xi}{2}. \tag{7}$$

Die *Spuren* von s_x und s_ξ (je gleich Summe der Eigenwerte $+1, -1$) verschwinden.

Die gesuchte Wahrscheinlichkeit ist gemäß (2) die Spur

$$w(x,\xi) = Sp\left(\frac{1+s_x}{2}\cdot\frac{1+s_\xi}{2}\right) = \frac{1}{4}Sp\,(1) + \frac{1}{4}Sp\,(s_x+s_\xi) + \frac{1}{4}Sp\,(s_x\cdot s_\xi), \tag{8}$$

was wegen $Sp\,(1) = 2$ mit

$$s_x \cdot s_\xi = \cos\Theta \tag{9}$$

zu dem bekannten Paulischen Werte

$$w(x,\xi) = \frac{1+\cos\Theta}{2} \tag{10}$$

führt.

Für die Statistik der Messungen am Drehimpuls des Silberatoms hat also zwar — da man von (10) wieder rückwärts (9) erschließen kann — die Aussage $s_x \cdot s_y = 0$ einen bestimmten Sinn; die weitere Aussage $s_x s_y = i s_z$ dagegen *nicht*.

§ 2. Da somit die Quasimultiplikation der Größen eines quantenmechanischen Systems alle Gesetzmäßigkeiten betreffs der an diesem System ausführbaren Messungen in sich enthält, so ergibt sich die Aufgabe, die mathematischen Gesetzmäßigkeiten dieser Quasimultiplikation direkt zu formulieren, *ohne* vermittelst ihrer Definition (4) auf die gewöhnliche Multiplikation zurückzugreifen. Im Gegensatz zu der gewöhnlichen Multiplikation, welche *nichtkommutativ* ist, aber dem *assoziativen* Gesetz $(ab)\,c = a(bc)$ gehorcht, ist die Quasimultiplikation *kommutativ*, aber *nicht assoziativ*: im allgemeinen ist $(a \cdot b) \cdot c$ verschieden von $a \cdot (b \cdot c)$. Die Tatsache, daß

diese kommutative Quasimultiplikation durch (4) gerade aus einer *assoziativen* Multiplikation abgeleitet ist, bedingt jedoch, daß die Quasimultiplikation nicht beliebig weitgehend das assoziative Gesetz verletzen kann, sondern einem Gesetz unterworfen ist, das als eine *Abschwächung* des Assoziativgesetzes aufgefaßt werden kann. Wir gebrauchen die Abkürzung

$$\{a, b, c\} = (a \cdot b) \cdot c - a \cdot (b \cdot c). \tag{11}$$

Dann gilt zwischen zwei beliebigen meßbaren Größen a, b die Beziehung

$$\{a, b, a^2\} = 0 \tag{12}$$

(Wäre die Quasimultiplikation assoziativ, so müßte allgemein $\{a, b, c\}$ verschwinden). Dies Gesetz (12), das nach den Definitionen (11), (4) leicht zu bestätigen ist, habe ich an anderer Stelle[1]) ausführlich erörtert.

Die Gültigkeit von (12) für die Quasimultiplikation ist also eine Folge davon, daß für die gewöhnliche Multiplikation das assoziative Gesetz gilt. Umgekehrt jedoch kann natürlich keineswegs dies assoziative Gesetz der Multiplikation rückwärts erschlossen werden aus (12). Wir können also sagen, daß (12) denjenigen *Anteil* des assoziativen Gesetzes darstellt, welcher einer unmittelbaren physikalischen Deutung als *Beziehung zwischen den verschiedenen Erwartungswerten* an dem fraglichen quantenmechanischen System fähig ist.

§ 3. Daß die Statistik aller meßbaren Größen an einem quantenmechanischen System schon bei Kenntnis der Quasimultiplikation dieser Größen — ohne vollständige Kenntnis der Multiplikation — bestimmt ist, kann auch so ausgedrückt werden: *Die Wechselwirkung eines Systems mit makroskopischen Systemen hängt allein von der Quasimultiplikation ab.* Jede „*Messung*" an einem quantenmechanischen System bedeutet nämlich eine gewisse *Wechselwirkung dieses Systems mit einem makroskopischen System.*

Wir zeigen aber jetzt: Die Wechselwirkung eines quantenmechanischen Systems mit einem *zweiten quantenmechanischen* System ist noch *nicht* durch die Gesetze der Quasimultiplikation bei beiden Systemen bestimmt, sondern hängt noch in bestimmter Weise von der Multiplikation selber ab.

Es sei ein System Σ beschrieben durch eine Algebra mit den linear unabhängigen Basiselementen $a, b, c, \ldots$, ein zweites System Σ' durch eine Algebra mit der Basis $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ Die Systeme Σ und Σ' zusammen, als Ganze, bilden ein System $\Sigma \times \Sigma'$ („Verschmelzung" von Σ, Σ'), dessen

[1]) Göttinger Nachr. (im Erscheinen).

Algebra das „direkte Produkt" der Algebren $a, b, c, \ldots$ und $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ ist: Linear unabhängige Basiselemente sind die Größen $a\alpha$, deren Multiplikation durch

$$(a\alpha)\,(b\beta) = (ab)\,(\alpha\beta) \tag{13}$$

definiert ist.

Die Quasimultiplikation in dieser Verschmelzung hängt aber *nicht* allein von der Quasimultiplikation einerseits in Σ und andererseits in Σ' ab. Da nach (13) stets $a\alpha = \alpha a$ ist, also auch $a\alpha = a \cdot \alpha$, so erhält man aus (13) unmittelbar:

$$(a \cdot \alpha) \cdot (b \cdot \beta) + (a \cdot \beta) \cdot (b \cdot \alpha) = 2\,(a \cdot b) \cdot (\alpha \cdot \beta); \tag{14}$$

der links stehende Ausdruck ist also schon dann definiert, wenn in den ursprünglichen Algebren $a, b, c, \ldots$ und $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ nur die Quasimultiplikation bekannt ist. Aber die Differenz

$$(a \cdot \alpha) \cdot (b \cdot \beta) - (a \cdot \beta) \cdot (b \cdot \alpha) = \tfrac{1}{2}\,[a, b] \cdot [\alpha, \beta] \tag{15}$$

kann nicht ohne eine vollständigere Kenntnis der Multiplikation in $a, b, c, \ldots$ und $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ bestimmt werden: $[a, b] = ab - ba$.

Es treten also in der Wechselwirkung eines Systems Σ mit einem zweiten quantenmechanischen System Σ' neue Eigenschaften von Σ hervor, welche sich bei Wechselwirkung mit einem *makroskopischen* System — insbesondere bei allen „*Messungen*" an Σ allein — niemals bemerkbar machen. Ist Σ' nämlich ein makroskopisches System, so ist $[\alpha, \beta]$ stets als Null auszunehmen, so daß die fraglichen Effekte verschwinden.

Zu unserem ruhenden Silberatom zurückkehrend, verschmelzen wir dieses mit einem System Σ', gebildet von einem eindimensional beweglichen Massenpunkt, dem ein kanonisches Variablenpaar p, q zugehört. Der Beziehung (15) entspricht die Gleichung

$$(p s_x + q s_y)^2 - (p s_y + q s_x)^2 = (pq - qp)\,(s_x s_y - s_y s_x), \tag{16}$$

auf Grund deren die einzelnen nicht direkt interpretierbaren Beziehungen

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i}, \quad s_x s_y - s_y s_x = 2 i s_z \tag{17}$$

die physikalisch unmittelbar sinnvolle Übereinstimmung

$$(p s_x + q s_y)^2 - (p s_y + q s_x)^2 = \frac{h}{\pi} s_z \tag{18}$$

ergeben.

Damit ist die physikalische Bedeutung auch der über die Aussagen der Quasimultiplikationstabelle *hinausgehenden* Aussagen der Multiplikationstabelle klar geworden; zugleich ist jedoch erkannt, daß die Quasi-

multiplikation eine sehr viel einfachere und ursprünglichere physikalische Bedeutung besitzt, als die gewöhnliche Multiplikation.

§ 4. Die bekannten theoretischen Schwierigkeiten einer Relativitätsmechanik des Elektrons und einer relativistischen Quantenelektrodynamik sowie unsere neueren Erfahrungen betreffs der inneren Dynamik des Neutrons (Spin, Statistik, Energiesatz) überzeugen von der Notwendigkeit einer *grundsätzlichen Erweiterung* des bisherigen Formalismus der Quantenmechanik. Nach den Ergebnissen der obigen Betrachtungen liegt es nun nahe, eine solche Erweiterung dadurch zu versuchen, daß man das Gesetz (12) der Quasimultiplikation *beibehält*, aber auf das *assoziative Gesetz der gewöhnlichen Multiplikation*, soweit es über (12) hinausgeht, *verzichtet*.

Man kann nun beweisen, daß die Quasimultiplikation in einer hyperkomplexen Algebra stets dem Gesetz (12) genügt, wenn die gewöhnliche Multiplikation dem analogen Gesetz

$$[a, b, a^2] = 0 \qquad (19)\ (B^*)$$

gehorcht; dabei ist die Abkürzung

$$[a, b, c] = (ab)\, c - a\,(bc) \qquad (20)$$

gebraucht. Aus (19) ist nämlich abzuleiten, daß auch

$$[b, a, a^2] + [a, a^2, b] = 0 \qquad (21)\ (A^*)$$

wird; und man kann dann leicht nachrechnen, daß für die Quasimultiplikation in der Tat (12) herauskommt[1]).

Hyperkomplexe Größensysteme, in denen das Axiom (19) gilt, wollen wir kurz „*r*-Zahl-Algebren" nennen. Man kann beweisen (a. a. O.), daß in jeder *r*-Zahlalgebra ein eindeutiges *Potenzieren* der *r*-Zahlen möglich ist: $a^n\, a^m = a^{n+m}$, falls a^n definiert durch $a^n = a\, a^{n-1}$; $a^1 = a$. Danach ist auch eine *Einzelgrößenzerlegung* (Analogon der Hauptachsentransformation bei Matrixalgebren)

$$a = \sum_k a'_k\, e_k, \qquad e_k\, e_l = \delta_{kl}\, e_k \qquad (22)$$

möglich für jede *r*-Zahl a, die einer Gleichung endlichen Grades ohne mehrfache Wurzeln genügt. Die (gewöhnlichen) Zahlen a'_k nennen wir wieder die *Eigenwerte* von a.

Mit diesen Einzelgrößen e_k wird man für ein physikalisches System, das durch eine bestimmte *r*-Zahlalgebra beschrieben wird, die *Statistik der Messungen* in unmittelbarer Analogie zum assoziativen Fall formulieren,

[1]) Vgl. übrigens Göttinger Nachr., a. a. O.

für den diese Formulierung in § 1 dargelegt ist. Also scheint der Verwendbarkeit von r-Zahlen (statt assoziativer q-Zahlen) für die Beschreibung quantenphysikalischer Systeme kein grundsätzliches Hindernis im Wege zu stehen.

Ein spezielles nichttriviales Beispiel eines r-Zahlsystems bildet ein von Cayley aufgestelltes, von M. Zorn[1]) untersuchtes System, das so beschrieben werden kann: Die *Basis* des Systems bilden acht linear unabhängige Elemente 1; $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_5, \varepsilon_6, \varepsilon_7$; die Multiplikationsregeln der ε_k sind derart, daß die im folgenden in je einer Klammer zusammengeschriebenen Elemente untereinander assoziativ sind und sich wie Quaternioneneinheiten j, k, l (also $j^2 = k^2 = l^2 = jkl = -1$) multiplizieren:

$$(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_4); \quad (\varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_5); \quad (\varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_6); \quad (\varepsilon_4, \varepsilon_5, \varepsilon_7);$$
$$(\varepsilon_5, \varepsilon_6, \varepsilon_1); \quad (\varepsilon_6, \varepsilon_7, \varepsilon_2); \quad (\varepsilon_7, \varepsilon_1, \varepsilon_3).$$

Ob tatsächlich die hier als r-Zahlalgebren definierten Systeme für die notwendige Verallgemeinerung der heutigen Quantenmechanik verwertbar sind, wird erst nach ihrer genaueren mathematischen Untersuchung und nach Erörterung konkreter Anwendungen entscheidbar sein. Immerhin scheint diese Möglichkeit einer näheren Prüfung würdig, und der diesbezügliche Hinweis somit gerechtfertigt.

Nachtrag. Wie mir Herr M. Zorn freundlichst mitteilt, können noch unendlich viele nichttriviale Beispiele angegeben werden für r-Zahlsysteme, welche *nicht* k-Zahlsysteme sind. (Als k-Zahlsysteme habe ich a. a. O. eine spezielle Klasse von r-Zahlsystemen bezeichnet, welche jedoch *nicht* ausreichend sein dürften für die ins Auge gefaßten physikalischen Zwecke). Diese von Herrn Zorn bereits untersuchten Systeme haben die zwei Eigenschaften, daß $[a, b, a] = 0$ ist, und daß sie „quadratische" Systeme sind: jede Größe a genügt einer quadratischen Gleichung $a^2 = \lambda a + \lambda'$ mit gewöhnlichen Zahlen λ, λ'. Danach ist aber offenbar auch $[a, b, a^2] = 0$, so daß diese Systeme unter den Begriff der r-Zahlen fallen.

Danach scheint die *mathematische Vermutung* berechtigt, daß eine sehr große Mannigfaltigkeit von r-Zahlsystemen im Sinne unserer Definition existiert; unsere *physikalische* Vermutung ist also, daß diese Systeme für die notwendige Verallgemeinerung der Quantenmechanik im erläuterten Sinne brauchbar sein dürften.

[1]) M. Zorn, Math. Sem. Hamburg **8**, 123, 1930.

Beobachtungen an den Bitterschen Streifen bei einem Eisen-Siliciumblech.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **R. Becker** und **H. F. W. Freundlich** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1932.)

Beim Absetzen einer fast kolloidalen Suspension von Fe_2O_3-Teilchen auf grobkristallinem, siliciertem Eisen treten bei mittlerer Magnetisierung die Korngrenzen und die für die einzelnen Kristallite nach Richtung und Abstand verschiedenen Streifungen hervor. Bei Annäherung an die Sättigung verschwinden sowohl die Korngrenzen wie auch die individuellen Unterschiede zwischen den einzelnen Kristalliten in dem Niederschlagsbild. Es verbleibt nur eine verwaschene Querstreifung senkrecht zum angelegten Feld.

Zur Untersuchung der magnetischen Struktur eines ganz oder teilweise gesättigten Ferromagnetikums wurde in jüngerer Zeit von Hámos und Thiessen[1]), sowie von F. Bitter[2]) eine aussichtsreiche Methode entwickelt: Bedeckt man die Oberfläche des Eisens oder Nickels mit einer möglichst feinen Suspension eines ferromagnetischen Stoffes (Fe oder Fe_2O_3), so wird die Suspension sich vorzugsweise an Stellen inhomogener Magnetisierung niederschlagen, also insbesondere dort, wo Bezirke von verschiedener Magnetisierungsrichtung aneinanderstoßen. In einem gut ausgeglühten, und so von mechanischen Spannungen nach Möglichkeit freien Material, sind die Vorzugsrichtungen der spontanen Magnetisierung kristallographisch festgelegt, und zwar die 100-Richtung bei Eisen, dagegen die 111-Richtung bei Nickel. Unmittelbar oberhalb des Knies der Magnetisierungskurve erwartet man daher bei einem Polykristall einen Zustand, bei welchem die einzelnen Kristallite nach derjenigen leichten Richtung (d. h. beim Eisen Würfelkante) magnetisiert sind, welche mit der Feldrichtung den kleinsten Winkel einschließt. In diesem Stadium sollten also die Korngrenzen durch besonders starke Niederschläge der Suspension ausgezeichnet sein. Das ist in der Tat, wie Bitter bemerkt hat, und wie es auch aus den nachstehenden Abbildungen (insbesondere Nr. 2) hervorgeht, der Fall. Tatsächlich kann man auf diese Weise die Korngrenzen auch an einer ungeätzten Oberfläche sichtbar machen. Neben diesen Niederschlägen an den Korngrenzen treten nun nach Beobachtungen von Bitter auch innerhalb der einzelnen Kristallite

[1]) L. V. v. Hámos u. R. A. Thiessen, ZS. f. Phys. **71**, 442, 1931; **75**, 562, 1932.

[2]) F. Bitter, Phys. Rev. **38**, 1903, 1931; **41**, 507, 1932.

ganz charakteristische Niederschläge auf, und zwar bei Nickel wie auch bei Eisen in Form von nahezu äquidistanten parallelen Linien, deren Richtung in jedem einzelnen Kristalliten (bei einer Verdrehung gegen das Feld) festliegt und im wesentlichen quer zur Magnetisierungsrichtung verläuft. Diese Linien haben sicher nichts zu tun mit den Fäden, welche man bei dem bekannten Demonstrationsversuch zum Nachweis von Feldlinien mit Hilfe von Eisenfeilspänen beobachtet. Diese Fäden entstehen durch eine Kettenbildung in dem dichten Eisenpulver, indem sich immer jeweils Südpol an Nordpol schließt. Demgegenüber erzeugt man die Oberflächenbilder mit einer stark verdünnten Suspension von so kleinen Teilchen, daß die einzelnen Teilchen sich praktisch unabhängig voneinander auf der Oberfläche absetzen. Eine befriedigende Deutung dieser Bitterschen Streifen steht noch vollkommen aus. Sie scheinen jedoch für den Zustand der Magnetisierung in so hohem Grade charakteristisch zu sein, daß es verlockend erschien, ihr Verhalten bei immer weiter gesteigerter Feldstärke weiter zu verfolgen. Einer ersten Orientierung in dieser Hinsicht sollten die nachstehend beschriebenen Versuche dienen[1]).

Als *Suspension* diente Propylalkohol mit ferromagnetischen Teilchen von Fe_2O_3. Es wurden nur diejenigen Teilchen (Größenordnung einige μ) verwandt, welche sich nach etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunden noch nicht abgesetzt hatten. Zur Untersuchung gelangten Blöcke aus siliciertem Eisen, welche nach geeigneter Walz- und Glühbehandlung aus großen Kristalliten (bis zu 2 cm Durchmesser) bestanden. Auf das Blech wurde ein Ring von etwa 3,5 cm Durchmesser und 0,5 cm Höhe aufgekittet, welcher zur Aufnahme der Suspension diente. Die Magnetisierung erfolgte zwischen den Polen eines Elektromagneten. Zur Beobachtung der Niederschläge wurde die Suspension in den Ring eingefüllt, das Magnetfeld eingeschaltet und das Absetzen der Fe_2O_3-Teilchen mikroskopisch verfolgt. Die zur Ausbildung der nachstehend wiedergegebenen Niederschläge erforderliche Zeit betrug bei schwächeren Feldern etwa 20 Minuten, um bei stärkeren Feldern bis auf 4 Minuten abzunehmen. Die ballistisch gewonnene Magnetisierungskurve der benutzten Probe ist in Fig. 1 wiedergegeben. Sie soll nur zur Anschauung bringen, an welchen Stellen der Kurve die in Fig. 2 bis 8 photographierten Bilder erhalten wurden. Alle Bilder beziehen sich auf ein und dieselbe Stelle eines Bleches, an welcher gerade drei Kristallite aneinanderstoßen.

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur*: Inzwischen ist eine Arbeit von N. Akulov und M. Deghin erschienen, die das gleiche Thema behandelt und im Text nicht mehr berücksichtigt werden konnte (Ann. d. Phys. **15**, 750, 1932).

Die Fig. 2 bis 7 stellen die Ergebnisse dar, die bei wachsendem Felde erhalten wurden. Ohne Feld wurden keine klaren Musterungen der Niederschläge beobachtet. Bei noch sehr schwachen Feldern etwa unterhalb des Knies der Magnetisierungskurve (Fig. 1) lassen sich schon Spuren der in Fig. 2 dargestellten Streifen erkennen. Aber erst bei einem Felde von etwa 0,17 Amp., das einer magnetischen Induktion von etwa 13000 Gauß (Fig. 1) entspricht, erhält man Figuren, wie sie in Fig. 2 festgehalten sind. Die Korngrenzen selbst weisen dicke Niederschläge auf. Dies ist nach den obigen Bemerkungen leicht verständlich, da von Kristall zu Kristall Änderungen der Magnetisierungsrichtung und damit freie Pole auftreten. Außerdem aber erscheinen auf den einzelnen Kristallen die zuerst von Bitter beobachteten Streifen von ziemlich einheitlicher Richtung und ziemlich gleichmäßigen Abständen.

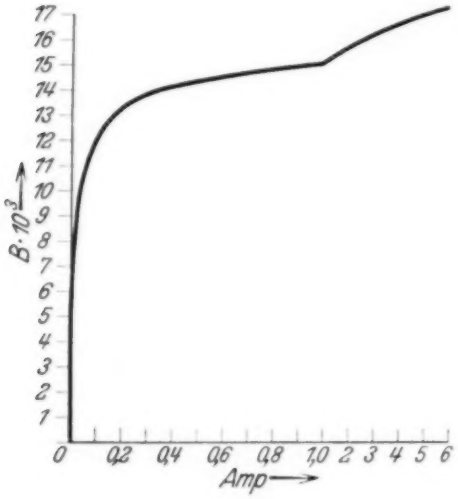


Fig. 1.



Fig. 2. Feld 0,17 Amp. (s. Fig. 1).
Feldrichtung ↑. Vergr. 15fach.

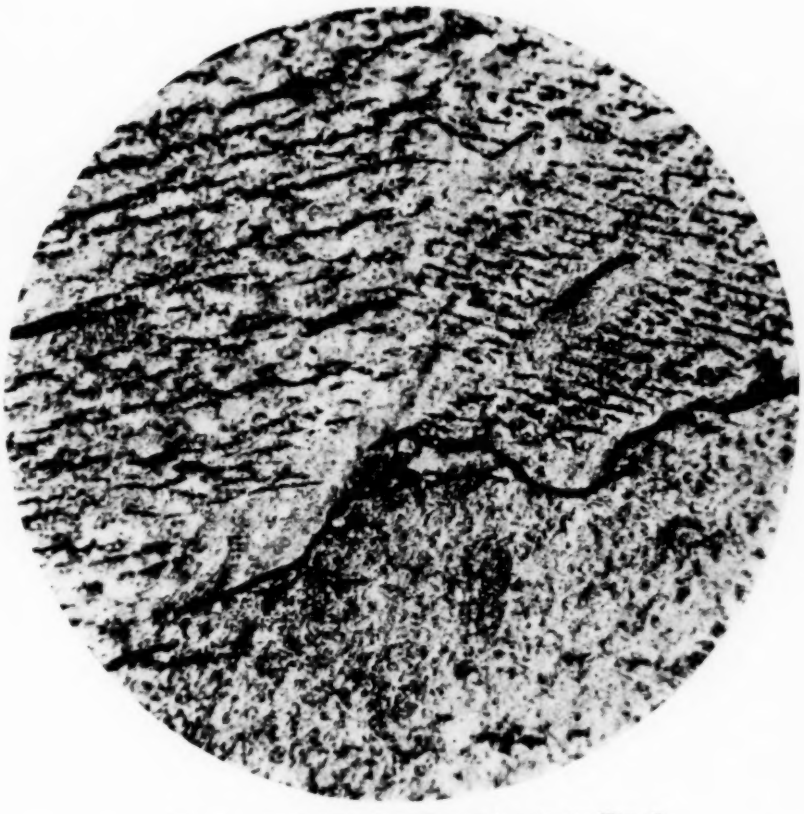


Fig. 3. Feld 0,50 Amp., sonst wie in Fig. 2.

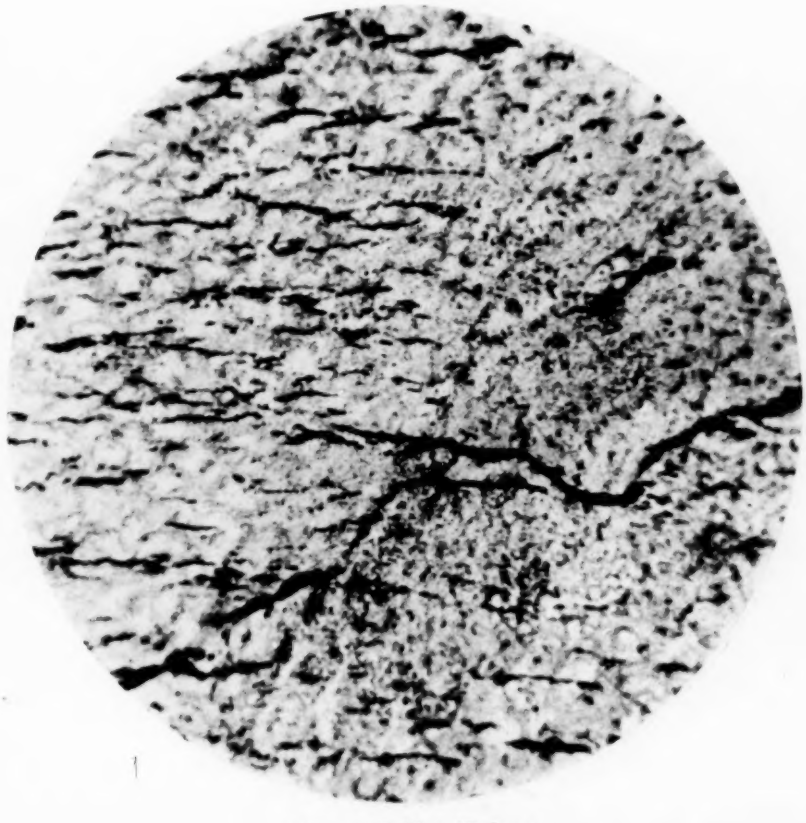


Fig. 4. Feld 0,65 Amp.

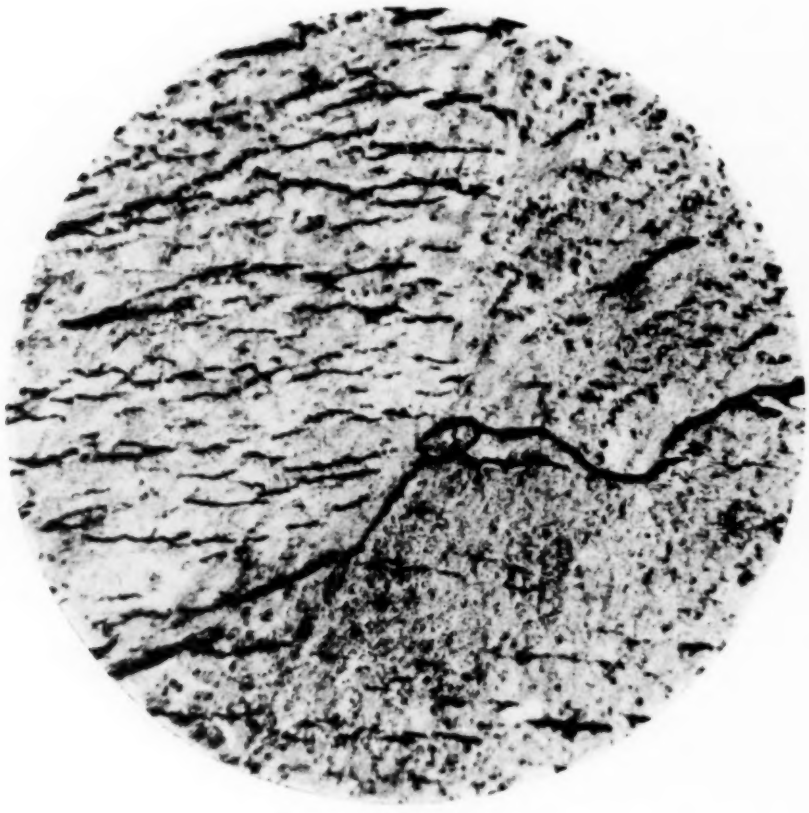


Fig. 5. Feld 0,83 Amp.

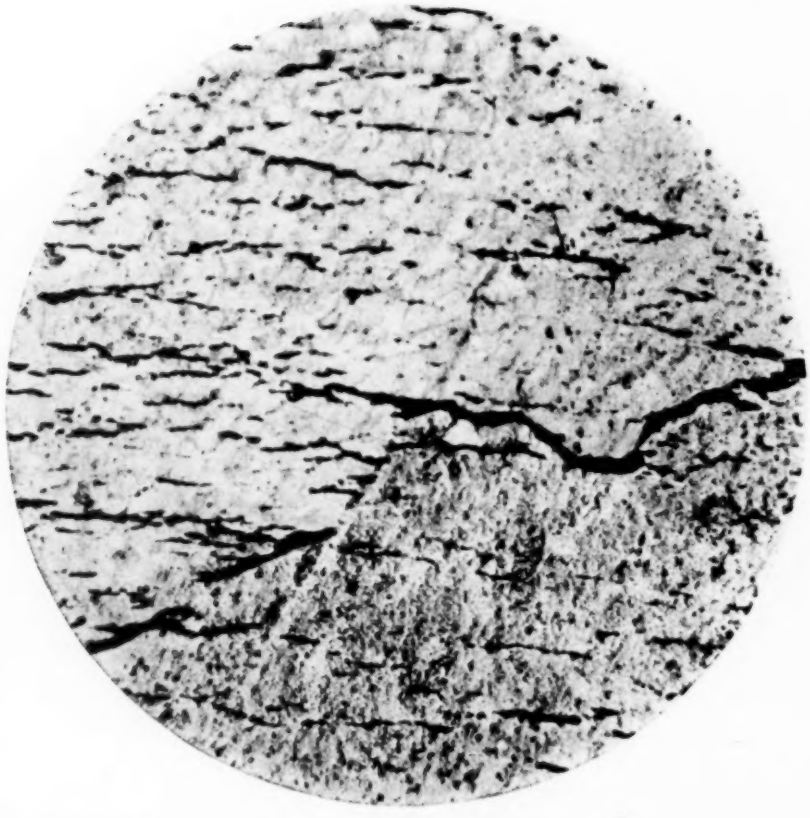


Fig. 6. Feld 1 Amp.

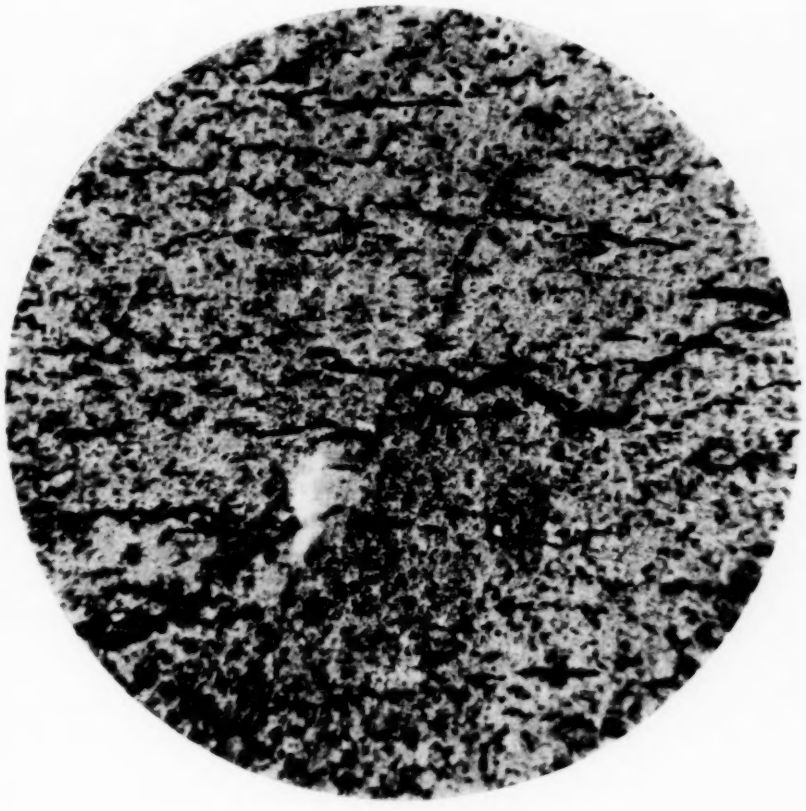


Fig. 7. Feld 7 Amp.



Fig. 8. Feld 0,17 Amp.

Die Abstände und Richtung ändern sich bei jedem Kristall. Wie Fig. 2 zeigt, verläuft die Streifenrichtung im wesentlichen mehr oder minder senkrecht zur Feldrichtung. Die Fig. 3 bis 8 sind nun in folgender Weise entstanden: Nach einer Aufnahme wurde das Feld abgeschaltet, die Niederschläge und die noch vorhandene Suspension entfernt, dann wurde der Ring mit frischer Suspension gefüllt, ein stärkeres Feld eingeschaltet und schließlich nach Ablauf von einigen Minuten wieder eine Aufnahme gemacht. Wie man nun an den Fig. 3 bis 7 erkennt, lösen sich die Streifen bei wachsendem Felde auf; mitunter, wie beim unteren Kristall in Fig. 3, verschwinden sie zeitweise vollständig. Bei Annäherung an die Sättigung treten dann Streifungen auf, die im wesentlichen senkrecht zur Feldrichtung sind, allerdings haben sie nicht mehr den gleichmäßigen Charakter wie in Fig. 2. Die Niederschläge auf den Kristallgrenzen verschwinden fast vollständig. Nach diesen Aufnahmen wurde wiederum ein Feld von 0,17 Amp. wie in Fig. 3 eingestellt, um die Reversibilität zu prüfen. Man erkennt leicht, daß die Streifen auch in ihren Einzelheiten wiederkehren.

Als nächste Untersuchung wurde die Probe im Felde gedreht, d. h. der Winkel zwischen Feldrichtung und Streifen wurde stufenweise verändert. Das Feld selbst bleibt jetzt konstant bei 0,17 Amp. Die Streifen erscheinen am ausgeprägtesten, wenn der Winkel zwischen Feld- und Streifenrichtung 90^0 beträgt. Aber auch schon bei Winkeln von 90 ± 45^0 zwischen Feld- und Streifenrichtung sind die Streifen gut erkennbar, und zwar drehen sie sich innerhalb dieses Bereiches quantitativ mit. Bei weiterer Drehung lösen sie sich dann auf. Meist vorher aber tritt schon eine neue Richtung auf, so daß oft zwei Richtungen gleichzeitig erscheinen. Durch stufenweise Drehung bis zu 180^0 ließen sich bei mehreren Kristallen drei verschiedene Richtungen feststellen. Die eindeutige Zuordnung der Richtungen zu der Kristallorientierung ist jedoch bisher nicht gelungen. Die Versuche in dieser Richtung werden fortgesetzt.

Schließlich wurde noch beobachtet, daß nach einmaligem Abätzen der Oberfläche die Streifen ungefähr erhalten bleiben. Aber auch das soll noch genauer untersucht werden. Die obigen Aufnahmen wurden — zur bequemen Auffindung der Korngrenzen — an geätzten Blechen gemacht. Wir haben uns aber überzeugt, daß man auch an ungeätzten Blechen ganz ähnliche Niederschlagsbilder erhält.

Inst. f. theor. Physik an der Techn. Hochschule Berlin. Dezember 1932.

Tieftemperatur-Zugfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle.

Von **Wilhelm Burgsmüller** in Halle (Saale).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Dezember 1932.)

Die Zerreißfestigkeit reinster synthetischer Steinsalzkristalle für Zug senkrecht zur Würfelebene besitzt bei 40° C ein Minimum, ihre Plastizität dagegen nimmt auch bei tiefen Temperaturen weiter ab. Neben den Würfelebenen treten in tiefer Temperatur auch Rhombendodekaederebenen als Reiß- und Spaltebenen auf.

Die maximale Verfestigung gedehnter Einkristalle nimmt bei Temperatursteigerung für sehr plastische *Metalle* oberhalb der Zimmertemperatur *ab*, beim verhältnismäßig spröden *Steinsalz* hingegen *zu*[1]). Das Verhalten des Steinsalzes in Zimmertemperatur ähnelt demnach jenem von Metallkristallen in extrem tiefer Temperatur. Die Untersuchung der Zugfestigkeit des Steinsalzes bei Tieftemperaturen sollte daraufhin zu Erscheinungen führen, deren Feststellung an Metallkristallen der Aufsuchung eines praktisch unzugänglichen Temperaturgebietes entsprechen könnte. Im folgenden werden aus einer umfassenderen Arbeit diesbezügliche Ergebnisse an synthetischen Steinsalzkristallen herausgegriffen.

Als Ausgangsmaterial für die Kristallherstellung aus dem Schmelzflusse diente reinstes de Haen-NaCl mit Analysenschein der Fabrikationsnummer 196; die Versuchsstäbchen wurden aus der „Grundkristall"schicht gespalten und senkrecht zur Würfelebene erschütterungs- und knickfrei

Tabelle 1.

Temperaturgang der Zerreißfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle (S 2) *für Zug senkrecht zur Würfelspaltebene.*

Temperatur °C	Zugfestigkeit g/mm²	Anzahl der Versuche
— 190	514 ± 11	36
— 70	310 ± 9	25
+ 20	213 ± 10	39
+ 40	204 ± 10	10
+ 60	229 ± 11	8
+ 90	320 ± 11	10

[1]) W. Theile, ZS. f. Phys. **75**, 763, 1932.

stetig belastet[1]). Die Stäbchenquerschnitte betrugen zwischen 5 und 9 mm^2, die Belastungsgeschwindigkeit war etwa 6 $g/mm^2 \cdot sec$.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angeführt und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Überraschenderweise zeigt sich, daß die Zerreißfestigkeit ein Minimum bei 40° C besitzt, mit abnehmender Temperatur demnach wieder

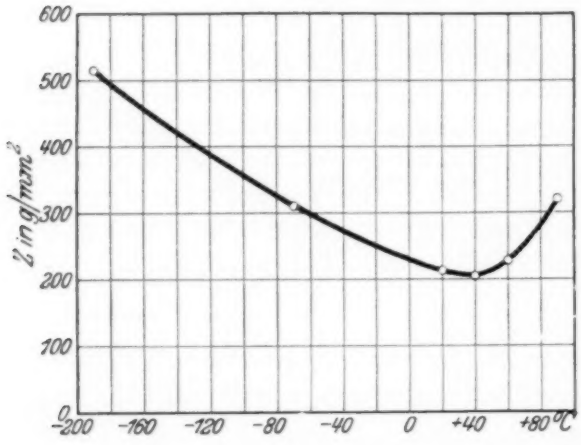


Fig. 1. Temperaturgang der Zerreißfestigkeit von synthetischem Steinsalz für Zug senkrecht zur Würfelebene.

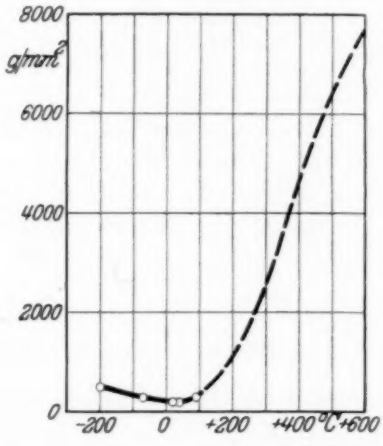
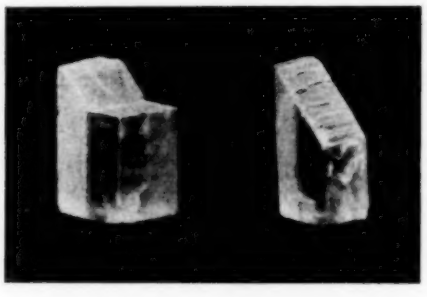


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Steinsalz zwischen — 190° C und + 600° C.



a b

Fig. 3. Rhombendodekaederflächen als Reiß- und Spaltebenen von Steinsalz in Tieftemperatur.

ansteigt. In Fig. 2 ist der Gesamtverlauf der Temperaturabhängigkeit zwischen — 190° und + 600° C auf Grund der von Theile[2]) bestimmten Hochtemperaturwerte an Schmelzflußkristallen (S 1) in schematischer Weise ergänzt.

Während an den in Zimmertemperatur geprüften Versuchsstäbchen doppelbrechende Gleitschichten sowie äußerliche Translationsstreifung auftreten[3]), sind diese Plastizitätsmerkmale bei tiefen Temperaturen nicht

[1]) Vgl. A. Edner, ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932; H. Schönfeld, ebenda **75**, 442, 1932.

[2]) W. Theile, ZS. f. Phys. **75**, 763, 1932.

[3]) Vgl. auch die in der vorigen Anmerkung genannten Arbeiten.

mehr feststellbar, obgleich wegen der beobachteten Verfestigung auch hier noch Plastizität vorhanden sein wird. Vermutlich wird die Dicke der Gleitschichten mit sinkender Temperatur abnehmen und dadurch die mit den Gleitschichten zusammenhängende Bildung oberflächliche Anrisse[1]) erst bei höheren Spannungen zulassen. Andererseits mag die Verringerung der Temperaturbewegung auch eine Verminderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Anrisse zur Folge haben und so gleichfalls im Sinne einer Zunahme der Zerreißfestigkeit wirksam werden.

Während in Zimmertemperatur und darüber stets nur spiegelnde Würfelebenen als Reißflächen auftreten, erhält man bei tiefen Temperaturen in etwa 25% aller Fälle neben Würfel- auch *Rhombendodekaederebenen* (Fig. 3a). Der gleiche Sachverhalt ergab sich beim Zugversuch senkrecht zur Rhombendodekaederebene. In flüssiger Luft abgekühlte Spaltstäbchen zeigten dementsprechend auch deutliche *Spaltbarkeit nach Rhombendodekaederebenen* (Fig. 3b).

Die vorliegende Arbeit wurde von Herrn Prof. A. Smekal angeregt, dem ich für dauernde Förderung zu großem Dank verpflichtet bin. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften danken wir für Mittel und Leihgabe von Apparaten, dem Ammoniakwerk Merseburg (Leuna-Werke), insbesondere Herrn Dr. von Staden, für kostenlose Überlassung der benötigten Mengen flüssiger Luft und fester Kohlensäure.

Halle a. d. S., Institut für theoretische Physik, Dezember 1932.

[1]) H. Schönfeld, a. a. O., § 5.

Zur Frage der Existenz eines Sperrschicht-Photoeffekts am Bleisulfid.

Von **E. Tiede** und **G. Brückmann** in Berlin.

(Eingegangen am 24. Dezember 1932.)

Es werden Versuche aus einer größeren Arbeit über das Verhalten dünner Metallsulfidschichten mitgeteilt. Ein besonderes chemisches Darstellungsverfahren ermöglicht die Untersuchung von Bleisulfid auf einen etwa vorhandenen Hinterwand-Sperrschichtphotoeffekt. Ein solcher Effekt konnte nicht aufgefunden werden. Versuche über die Natur der Belichtungsspannung, die an der vorderen Grenzfläche zwischen Bleisulfid (dünne Schicht oder Kristall) und Metall auftritt, führen in Übereinstimmung mit Waibel zu der Ansicht, daß es sich hierbei um eine Thermo-EMK handelt.

Die Veröffentlichungen von E. Rupp[1]) und F. Waibel[2]) über die Natur der EMK, die beim Belichten von Detektorkontakten auftritt, besonders auch die soeben erschienene Zuschrift von Rupp[3]) veranlassen uns, die Ergebnisse einiger, zum Teil schon im Sommer dieses Jahres ausgeführten Versuche mitzuteilen, die neben einer Bestätigung der Beobachtungen der genannten Autoren neues Material zur Klärung des Problems bringen.

I. Hinterwand-Sperrschichteffekt. Die Arbeiten von Rupp und Waibel, sowie unsere unter II. beschriebenen eigenen Versuche beweisen, daß der Effekt, der beim Belichten der Grenzfläche zwischen Bleisulfid und einer aufgebrachten Metallelektrode auftritt, kein Vorderwand-Sperrschichteffekt ist. Es besteht jedoch noch die Möglichkeit, daß — in Analogie zum Kupferoxydul — an der Grenzfläche Metall/aufgebrachtes Bleisulfid ein *Hinterwand-Sperrschichteffekt* aufzufinden ist.

Um diese Frage prüfen zu können, müssen lichtdurchlässige PbS-Schichten hergestellt werden. Wir bedienten uns dazu eines an sich schon bekannten Verfahrens[4]), dessen Verwendung zu Untersuchungen an Detektoren und Photozellen erstmals von einem von uns[5]) vorgeschlagen worden ist. Nach diesem Verfahren gelingt es leicht, lichtdurchlässige Bleisulfid-Spiegel oder -Schichten in beliebiger Dicke und Ausdehnung nieder-

---

[1]) E. Rupp, ZS. f. Phys. **76**, 597, 1932.
[2]) F. Waibel, ZS. f. Phys. **78**, 423, 1932.
[3]) E. Rupp, ZS. f. Phys. **79**, 562, 1932.
[4]) O. Hauser u. E. Biesalski, Chem.-Ztg. **34**, 1079, 1910.
[5]) E. Tiede, D. R. P. Nr. 566304 vom 28. Januar 1931.

zuschlagen. Das interessante chemische und physikalische Verhalten, insbesondere die gute Detektorwirkung dieser und anderer Sulfidschichten bildet den Gegenstand einer größeren Untersuchung, über die demnächst berichtet werden soll. Hier sei nur folgendes mitgeteilt:

Auf einem Nickelblech wird eine PbS-Schicht von ungefähr 0,2 μ Dicke niedergeschlagen. Der Kontakt mit dem PbS wird durch Aufdrücken von Stanniol, Kupferfolie, Graphitpulver oder durch Vergolden hergestellt, wobei natürlich ein Teil der PbS-Fläche zur Belichtung freibleiben muß. Vermeidet man Sperrwirkung bei der Aufbringung dieses Kontakts, so hat man eine Anordnung vor sich, die geradezu als Modell zur Demonstration eines etwa vorhandenen Hinterwandeffektes gelten kann.

Bei Belichtung dieser Zelle zeigt sich nun das völlige Ausbleiben eines merklichen Effektes, selbst bei Anwendung großer Lichtstärken. Auch an einem empfindlichen Spiegelgalvanometer (10^{-8} Amp./Skt.) konnten nur einige Skalenteile Ausschlag erhalten werden. Ebenso war die Vorbehandlung des Unterlagnickels, die die Detektorwirkung des PbS merklich beeinflußte, hier ohne Wirkung.

Es scheint demnach, daß an der Grenzfläche Nickel/aufgebrachtes PbS kein Sperrschicht-Photoeffekt auftritt. (Bei dieser Behauptung wird allerdings die Annahme gemacht, daß unser PbS sich in seinem Verhalten prinzipiell nicht von massivem Bleisulfid unterscheidet, was wir jedoch durch andere Versuche sichergestellt zu haben glauben.)

II. Vorderwand-Sperrschichteffekt. Die schon eingangs erwähnten Versuche zum Nachweis eines Vorderwandeffekts seien hier nur in aller Kürze wiedergegeben, da sich die Ergebnisse im wesentlichen mit den Befunden von Waibel und zum Teil auch von Rupp decken.

Zur Untersuchung gelangten PbS-Schichten bis zu 4 μ Dicke, ferner natürliche und künstliche Bleiglanzkristalle. Als Gegenelektrode dienten Drähte aus Platin, Neusilber, Aluminium bzw. eine lichtdurchlässige Goldhaut. Belichtet wurde mit einer Bogenlampe, zuweilen mit vorgesetztem Wasserfilter. Durch eine Linse konnte ein 2 mm² großer Lichtfleck abgebildet werden, mit dem die Zellen abgetastet wurden. Die auftretende EMK wurde mit einem Millivoltmeter gemessen (Widerstand 188 Ω).

Qualitativ verhielten sich PbS-Schicht und Kristall gleich, nur waren die an gut kristallisiertem Bleiglanz auftretenden Belichtungsspannungen erheblich höher. In Übereinstimmung mit Waibel beobachteten wir bei Belichtung der Kontaktstelle Draht/Bleisulfid Spannungen zwischen — 8 und — 30 mV, die durch Vorsatz des Wasserfilters oder eines Kobaltglases auf 10 bis 20 % ihres ursprünglichen Wertes sanken. Belichtung des Kontakt-

drahtes bei abgedecktem Bleisulfid produzierte dieselbe EMK, ebenso Annäherung eines warmen Eisenstückes. Auch die Beobachtungen Waibels an lichtdurchlässig vergoldetem Bleisulfid decken sich mit unseren Erfahrungen, insbesondere die Tatsache, daß die Größe der auftretenden EMK unabhängig ist von der Größe der belichteten Goldfläche.

Wie Rupp fanden wir erheblich geringere Effekte an verwachsenem und polykristallinem Material, so auch an unseren anscheinend mikrokristallinen PbS-Schichten.

Einige andere Beobachtungen, die gleichfalls gegen eine Deutung der EMK als Sperrschichterscheinung sprechen, seien noch mitgeteilt.

Voraussetzung für das Auftreten einer hohen Belichtungsspannung war starker Kontaktdruck. Mit steigendem Druck wuchs auch die EMK. Einstellungen des Kontakts, an denen hohe Belichtungsspannungen hervorgerufen werden konnten, zeigten keine oder schlechte Detektorwirkung. Umgekehrt bestand keinerlei Parallelität zwischen empfindlicher Detektoreinstellung und hoher Belichtungsspannung[1]). Gerade bei den für gute Detektorwirkung günstigen lockeren Einstellungen sollte jedoch die Ausbildung einer Sperrschicht am ehesten zu erwarten sein, an der dann etwaige Photoeffekte ausgelöst werden könnten.

Die Ansicht, daß der hier (unter II) geschilderte Belichtungseffekt am Bleisulfid dem an der Grenzfläche Cu_2O/Metall auftretenden Vorderwand-Sperrschichteffekt entspricht, ist zuerst von B. Lange[2]) geäußert worden. Vielleicht hat die auffallend geringe Trägheit des Effekts diese Deutung erleichtert. Nach dem jetzt vorliegenden Material halten wir es jedoch, in Übereinstimmung mit Waibel, für erwiesen, daß die auftretende EMK überwiegend thermoelektrischer Natur ist; ein möglicherweise unterlagerter Sperrschicht- oder Kristallphotoeffekt wird sich bei der angewandten Untersuchungsmethode nicht klar herausarbeiten lassen.

Berlin, Chem. Institut der Universität, 23. Dezember 1932.

---

[1]) Ein ähnliches Ergebnis läßt sich auch aus den viel zu wenig beachteten Versuchen von W. Ogawa, Res. Electrot. Lab. Tokyo, Nr. 196, 1927, ablesen, der bereits im Jahre 1927 Belichtungsversuche an Detektoren anstellte und die auftretende EMK als Thermo-EMK deutete.

[2]) B. Lange, Phys. ZS. **31**, 964, 1930.

Über die Geschwindigkeitsverteilung der an Isolatoren ausgelösten Sekundärelektronen [1]).

Von **G. Kalckhoff** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1932.)

Die Geschwindigkeiten der Sekundärelektronen, nach der magnetischen Methode gemessen, verteilen sich in einem schmalen Bereich um eine häufigste Geschwindigkeit. Diese hängt in einer für Isolatoren charakteristischen Weise, ähnlich wie die Gesamtmenge der Sekundärelektronen, vom Einfallswinkel und von der Geschwindigkeit der primären Kathodenstrahlen ab.

I. Ziel der Arbeit.

Bei der Betrachtung der Geschwindigkeitsverteilung reemittierter Kathodenstrahlen muß man im wesentlichen unterscheiden zwischen reflektierten und aus dem Material herausgelösten sekundären Elektronen. Die reflektierten Elektronen haben eine größere Geschwindigkeit als die sekundären.

Die nachstehende Untersuchung beschäftigt sich nur mit den sekundären Elektronen. Sie wurde unternommen, um zur Aufklärung eines Effektes beizutragen, den Prof. Wehnelt bei der Reflexion von Kathodenstrahlen an Isolatoren gefunden hatte, und über dessen Erforschung schon mehrere Arbeiten Prof. Wehnelts und seiner Schüler vorliegen [2]). Läßt man Kathodenstrahlen auf ein Metall treffen, so nimmt die Reemission mit dem Einfallswinkel der Kathodenstrahlen gleichmäßig zu. Dasselbe geschieht bei Isolatoren, solange die Kathodenstrahlgeschwindigkeiten kleiner als 1500 Volt sind. Sind die Kathodenstrahlgeschwindigkeiten dagegen größer als 1500 Volt, so zeigt sich bei einem bestimmten Einfallswinkel, der sich mit der Spannung ändert, ein Sprung im Verlauf der Reemission. Sie sinkt plötzlich ab und steigt erst nach einem größeren Einfallswinkel wieder stetig an.

Es hat sich in den bisherigen Untersuchungen gezeigt, daß dieser für Isolatoren charakteristische Verlauf auf die Sekundärelektronenemission zurückzuführen ist, während die Menge der reflektierten Elektronen in ihrer Abhängigkeit vom Einfallswinkel wahrscheinlich keine derartige Unstetigkeit hat.

---

[1]) Auszug aus der Berliner Dissertation.

[2]) A. Wehnelt, ZS. f. Phys. **48**, 165, 1928; W. Schmidt, Diss. Berlin 1923; B. Beyschlag, Diss. Berlin 1927; H. Daene u. G. Schmerwitz, ZS. f. Phys. **53**, 404, 1929; E. Uredat, Diss. Berlin 1930.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Wehnelt untersuchte ich, ob auch die Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen in irgendeiner Weise von Einfallswinkel und Spannung abhängt.

II. Versuchsanordnung.

§ 1. Der Meßapparat. Die Messung der Geschwindigkeitsverteilung erfolgte nach der magnetischen Methode, bei der die Geschwindigkeit an der Größe eines Magnetfeldes gemessen wird, das die Elektronen auf einen Bahnkreis mit gegebenem Radius bringt. Die verwendete Apparatur ist in Fig. 1 dargestellt. In das Kupfergehäuse G ist ein Kreuz aus vier Wänden eingesetzt (Fig. 2). Drei von ihnen enthalten je einen 10 mm hohen Schlitz. Diese Schlitze (d_1, d_2, d_3) bestimmen den Meßkreis vom Radius $r_m = 20$ mm.

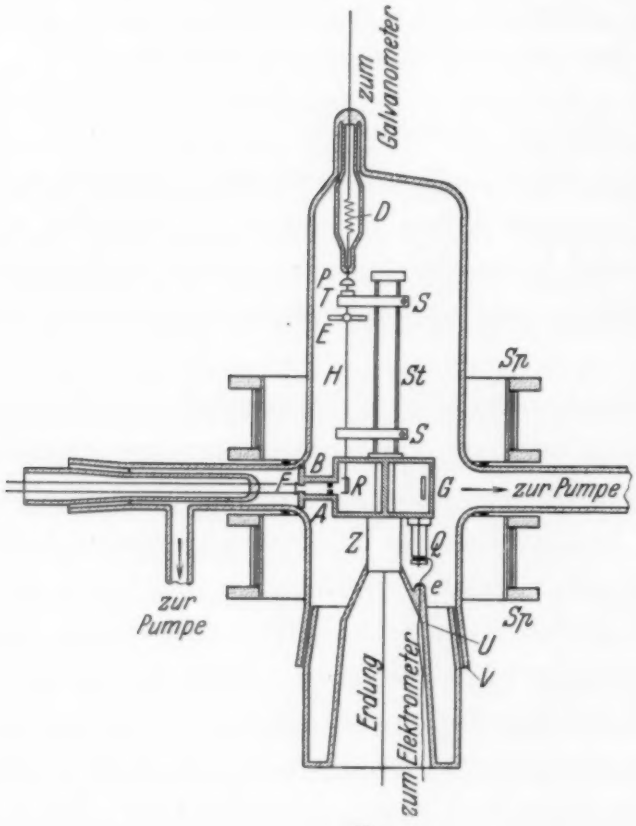


Fig. 1.

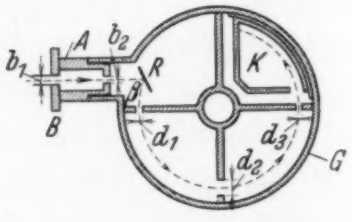


Fig. 2.

Der Reflektorhaltedraht H ist so montiert, daß der Auftreffpunkt des Kathodenstrahls auf dem Reflektor R auch auf diesem Meßkreis liegt. Das (eingeschraubte) Rohr A hat zwei zentrale kreisförmige Blenden $b_1 = 2$ mm und $b_2 = 1$ mm. Die Scheibe B dient als Anode. Ihr äußerer Durchmesser ist so groß gewählt, daß verhindert wird, daß Elektronen außerhalb des Gehäuses auf den Reflektorhaltedraht treffen. Die Glühkathode F, ein thorierter Wolframfaden, hat einen Abstand von etwa 2 mm von der Blende b_1.

Der Kathodenstrahl verläuft bei dieser Anordnung in der Ebene des Meßkreises, also senkrecht zum Magnetfelde. Durch das Magnetfeld werden

dann nicht nur die sekundären Elektronen, sondern auch die primären des Kathodenstrahls trotz ihrer großen Geschwindigkeit auf ihrem Wege von der Anodenblende b_1 zum Reflektor magnetisch etwas abgelenkt. Deshalb ist bei jeder Messung eine Korrektion des Einfallswinkels anzubringen, auf die wir noch näher eingehen werden (III, § 1); die Anordnung hat aber auch einen Vorteil. Bei der magnetischen Methode der Geschwindigkeitsbestimmung werden nur diejenigen Elektronen gemessen, die den Reflektor tangential zum Meßkreis verlassen. Würde nun der Kathodenstrahl parallel zum Magnetfeld, also senkrecht zur Ebene des Meßkreises, einfallen, so könnten nur die unter 90° zum Primärstrahl austretenden Sekundärelektronen gemessen werden. Aus den Kurven der Richtungsverteilung, die Daene und Schmerwitz[1]) gemessen haben, geht aber hervor, daß bei Einfallswinkeln unter 30° fast nichts in der Richtung 90° und mehr emittiert wird. Bei unserer Anordnung berechnet sich der Winkel zwischen dem Kathodenstrahl und der Tangente an den Meßkreis im Auftreffpunkt aus den Abmessungen der Apparatur als 68° ($\measuredangle \beta$ in Fig. 2) und wäre gleich dem Winkel zwischen Primär- und gemessenem Sekundärstrahl, wenn man von der Ablenkung der Kathodenstrahlen absähe. Berücksichtigt man die Ablenkung, so ist dieser Winkel aber kleiner als 68° und zwar um so kleiner, je niedriger die Spannung ist. Das bedeutet eine Erweiterung des Meßbereichs, weil Messungen bis herunter zu 0° Einfallswinkel gemacht werden können (vgl. III, § 1).

Damit die Kathodenstrahlen nicht eine zu große magnetische Ablenkung erfahren, wurde das Anodenrohr A möglichst kurz (15 mm) gemacht.

Der Bahnkreis, auf dem sich die sekundären Elektronen vom Reflektor R zum Faradaykäfig K bewegen, ist durch den Auftreffpunkt des Kathodenstrahls auf dem Reflektor und die Schlitzblenden $d_1 = 1{,}1$ mm und $d_3 = 1{,}1$ mm bestimmt. Die Wand mit der Schlitzblende d_2 hat die Aufgabe, die durch d_1 eintretenden, vom Bahnkreis abweichenden Elektronen zurückzuhalten. Mit der Blende d_2 ist der Bahnkreis durch vier Punkte bestimmt, also überbestimmt. Da es schwer ist, die drei Schlitzblenden und den Reflektor genau richtig zu orientieren, darf d_2 nicht zu klein sein[2]). Um daher die richtige Größe ausprobieren zu können, ist die Breite der mittleren Schlitzblende durch zwei verschiebbare Kupferplättchen veränderbar gemacht. Die Breite von d_2 betrug bei den meisten Versuchen 3,5 mm. Die endliche Ausdehnung der Schlitzblenden verursacht eine

[1]) H. Daene u. G. Schmerwitz, a. a. O.

[2]) Vgl. C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **45**, 961, 1914; H. Murawkin, ebenda **8**, 203, 1931.

gewisse Verwaschung der Geschwindigkeitsverteilungskurven. Die Lage eines etwa vorhandenen Kurvenmaximums wird dadurch aber nicht beeinflußt.

Als Reflektormaterial wurden Plättchen aus Glas von 0,125 mm Dicke und aus Glimmer von 0,05 mm Dicke genommen. Die Plättchen wurden auf ihrer Rückseite durch Kathodenzerstäubung platiniert, auf ihrer Vorderseite mit Alkohol gereinigt und mit kleinen Kupferschellen an den plattenförmigen Reflektorhalter aus Kupfer gepreßt. Der Faradaykäfig K besteht aus einer geschlossenen, gegen das Gehäuse gut isolierten Kupferschachtel mit einem 4 mm weiten Schlitz.

Als Hauptträger für den inneren Aufbau der Apparatur dient ein voller Kupferzylinder Z, der in den Glasfuß U (Fig. 1) eingeschmolzen ist. Auf dem Kupferstab St ist ein Glasrohr drehungssicher montiert, und auf diesem sitzen zwei Schellen S, die den Reflektorhaltedraht H tragen. Durch das Glasrohr ist der Reflektor gegen den Kupferstab isoliert. Der Haltedraht ist durch einen Stellring T im Absinken begrenzt und am oberen Ende mit einer kleinen Platinspitze versehen. Auf diese drückt schwach von oben eine Platinkappe P mittels einer Druckfeder D und gibt so einen guten Kontakt mit der Leiterdurchführung zum Galvanometer. Auf dem Haltedraht befindet sich ein Stäbchen E aus weichem Eisen, an dem in der Mitte ein Spiegel befestigt ist. Dies ermöglicht eine Drehung des Haltedrahtes und damit des Reflektors von außen mit Hilfe eines Elektromagneten und Spiegelablesung der Reflektorstellung an einem Teilkreise. Der Reflektorhalter ist so gestellt, daß die Drehachse in die Oberfläche des Reflektors fällt.

Das Hauptglasrohr, das die beschriebene Apparatur umgibt, hat einen Siegellackschliff V (Fig. 1). In den Glasfuß U ist bei e die Stromabführung vom Faradaykäfig eingeschmolzen. Der Ableitungsdraht ist durch einen am Gehäuse angeschraubten Kupferblechmantel elektrostatisch und gegen das Auftreffen frei herumfliegender Elektronen geschützt. Der Schutzmantel ist in der Figur nicht gezeichnet. Das Hauptglasrohr hat seitlich zwei Ansatzrohre. Das eine geht zur Pumpleitung, in dem anderen befindet sich der Glasfuß der Glühkathode F mit einem Siegellackschliff. An das Glühkathodenrohr ist noch ein Glasrohr angesetzt, das mit dem Hauptpumprohr verbunden ist. Gepumpt wurde mit einer Ölvorpumpe und einer zweistufigen Quecksilberdampfpumpe. Der Druck war während der Messungen im allgemeinen geringer als 10^{-5} mm Hg.

Um das Magnetfeld möglichst homogen zu machen, wurde eine Spulenanordnung (Sp, Fig. 1) gewählt, die einer von Helmholtz für schwache

homogene Felder angegebenen nahekommt. Nach einer Kontrollmessung weicht die Feldstärke erst im Abstand von 35 mm vom Mittelpunkt um 2% vom Wert in der Mitte ab.

§ 2. Meßmethoden. In Fig. 3 ist die benutzte Schaltung skizziert. Die zu messenden Emissionsströme gehen vom Reflektor und vom Faradaykäfig aus zu empfindlichen Meßinstrumenten. Um diese samt Zuleitungen usw. nicht alle hochspannungssicher isolieren zu müssen, wurde das Gehäuse mit dem Anodenrohr geerdet (Fig. 1) und der Heizkreis auf (negativer) Hochspannung gehalten. Die Hochspannung wurde einer

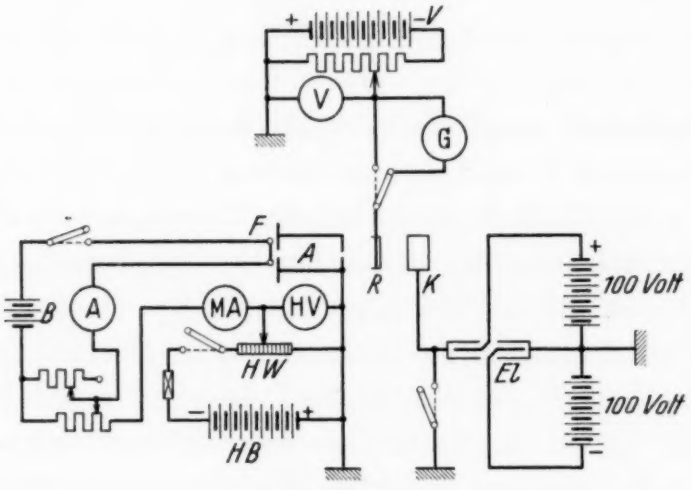


Fig. 3.

Batterie *HB* oder einer Maschine entnommen, an einem Jodcadmiumwiderstand *HW* abgegriffen und durch ein elektrostatisches Voltmeter *HV* von Hartmann & Braun, Meßbereich 100 bis 3500 Volt, gemessen.

Zur Messung der vom Faradaykäfig aufgefangenen Elektronenströme wurde ein Binantelektrometer *El* mit Spiegelablesung von G. Bartels-Göttingen verwendet. Der Strom wurde durch Messung der Aufladezeit ermittelt. Die Zuleitung vom Faradaykäfig zum Elektrometer wurde durch Messingröhren elektrostatisch geschützt, so daß alle äußeren Einflüsse vollständig behoben waren.

Der durch das Auslösen der Sekundärelektronen entstehende Potentialunterschied zwischen Reflektor und Erde ist die Ursache eines schwachen Stromes, der in dem zwischen Reflektor und Erde eingeschalteten Spiegelgalvanometer *G* angezeigt wird. Dieser Strom entspricht der Gesamtmenge der Sekundärelektronen. Man mißt ihn, während man, um die Ausbildung einer negativen Raumladung[1]) vor dem Reflektor zu verhindern,

[1]) M. Baltruschat u. H. Starke, Phys. ZS. **23**, 403, 1922.

an diesen eine negative Vorspannung V legt (Potentiometerschaltung in Fig. 3).

III. Meßergebnisse.

§ 1. Auswertung. Bevor wir zu den Meßergebnissen kommen, müssen wir uns mit der durch die magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen bedingten Korrektion des Einfallswinkels beschäftigen. Da der gesamte Weg der Kathodenstrahlen in dem Meßmagnetfeld liegt, so bewegen sich auch die primären Elektronen nicht geradlinig, sondern auf einem Kreise. Der Radius r des Kreises berechnet sich aus

$$r = \frac{1}{\mathfrak{B}} \sqrt{\frac{2U}{e/m}}\,^{1}),$$

wo e/m das Verhältnis von Ladung zu Masse des Elektrons, $\mathfrak{B}$ die magnetische Induktion und U die Spannung bedeuten. Aus diesem Grunde fällt der Kathodenstrahl auf den Reflektor unter einem Einfallswinkel α, der verschieden ist von dem am Teilkreise eingestellten Reflektorwinkel φ. Der Winkel α hängt außer von φ und r noch ab von dem Abstand a der Anodenblende b_1 vom Reflektor. Dieser Abstand ist 23 mm.

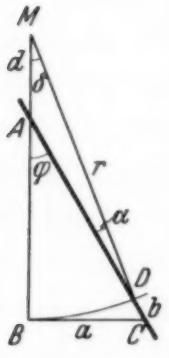


Fig. 4.

In Fig. 4 soll AC die Richtung der senkrecht zur Zeichenebene liegenden Oberfläche des Reflektors andeuten. Der Punkt B gibt die Lage der Anodenblende b_1 an. Ohne Magnetfeld durchläuft der Kathodenstrahl die Strecke $BC = a$, mit Magnetfeld durchlaufe er den Kreisbogen $\overset{\frown}{BD}$ vom Radius $MD = r$ bis zum Reflektor. Betrachtet man das ΔAMD, so ist, wenn die Strecke AM mit d bezeichnet werde,

$$\sin\alpha = \frac{d}{r}\sin\varphi.$$

Aus ΔABC erhält man:

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{a}{r-d}, \quad d = r - \frac{a}{\operatorname{tg}\varphi}.$$

Folglich ist:

$$\sin\alpha = \sin\varphi - \frac{a}{r}\cos\varphi. \tag{1}$$

Für jeden am Teilkreise eingestellten Winkel φ muß also der wirkliche Einfallswinkel α unter Berücksichtigung der jeweiligen Spannung und

[1]) Allgemeine Gleichung (Größengleichung). Vgl. Handb. d. Phys., herausgegeben von Geiger u. Scheel, Bd. II, S. 1.

magnetischen Induktion ermittelt werden. Dabei ist α kleiner als φ[1]) und wird Null für $\operatorname{tg}\varphi = \operatorname{tg}\varphi_0 = a/r$. Die Winkelkorrektion $\delta = \varphi - \alpha$ ist in Fig. 5 beispielsweise für $\varphi = 34^0$ als Funktion der Spannung U mit der magnetischen Induktion (Feldstrom in Ampere) als Parameter aufgetragen (0,6 Amp. Feldstrom entsprechen bei der benutzten Apparatur 21,8 Volt, 0,4 Amp. 9,7 Volt Elektronengeschwindigkeit). δ ist gleich dem Winkel φ_0, der am Teilkreis eingestellt werden muß, wenn der wirkliche Einfallswinkel $\alpha = 0^0$ sein soll. δ wird mit größerem φ kleiner, die Korrektionskurven werden flacher, rücken aneinander und würden bei $\varphi = 90^0$ für alle Feldströme mit der Abszisse zusammenfallen. In dem Meßbereich von φ gleich 10 bis 60^0 beträgt aber die maximale Differenz von δ gegen die Korrektionskurven für $\varphi = 34^0$ nur $\pm 1\%$. Die Kurven gestatten eine ziemlich gute Interpolation und Extrapolation für die verschiedenen Feldströme.

Es ist noch zu bemerken, daß δ auch gleich dem Winkel ist, um den der Winkel zwischen Primär- und gemessenem Sekundärstrahl durch die magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen verkleinert wird.

Auch die Lage des Auftreffpunktes der Kathodenstrahlen hängt von $\mathfrak{B}$, U und φ ab. In Fig. 4 ist die Verschiebung des Auftreffpunktes C auf dem Reflektor nach Punkt D mit b bezeichnet. Es ist für die Beurteilung der Meßergebnisse wichtig, diese Verschiebung zu bestimmen und zu berücksichtigen. Ferner muß untersucht werden, wie groß die Verschiebung maximal sein darf, damit die sekundären Elektronen noch alle drei Blenden passieren können.

Wird in Fig. 4 die Strecke AC mit l bezeichnet, so ergibt sich aus ΔAMD:

$$\frac{\sin\delta}{\sin\varphi} = \frac{l-b}{r} = \frac{\dfrac{a}{\sin\varphi} - b}{r},$$

folglich:

$$b = \frac{1}{\sin\varphi}(a - r\sin\delta),$$

und wenn man Gleichung (1) berücksichtigt:

$$b = a\sin\varphi - r(\cos\alpha - \cos\varphi). \qquad (2)$$

Fig. 6 zeigt b als Funktion von φ für verschiedene Spannungen bei 0,6 Amp. Feldstrom.

[1]) Bei $\varphi = 90^0$ würde $\alpha = \varphi = 90^0$ sein.

In Fig. 6 ist auch die maximal zulässige Verschiebung $\bar{b}$ als Funktion des Winkels φ eingezeichnet (gestrichelte Kurve). Man erhält sie durch eine elementare Rechnung aus dem Winkel β (Fig. 2) und dem größten möglichen Radius[1]). Dieser ist durch den mittleren Radius r_m und die Breite der drei Schlitzblenden bestimmt.

Wird der Reflektor ein wenig seitwärts versetzt, so ist noch eine größere Verschiebung maximal zulässig, wie leicht einzusehen ist. Eine solche

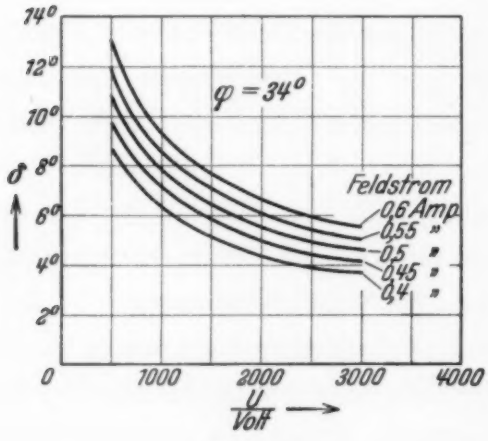


Fig. 5.

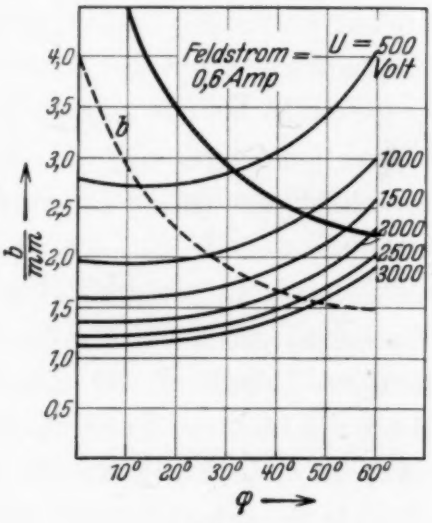


Fig. 6.

Versetzung wurde vorgenommen. Bei den Messungen zeigte sich dann, daß die maximal zulässige Verschiebung 1,5mal größer war als $\bar{b}$ und in Fig. 6 durch die stark ausgezogene Kurve wiedergegeben werden kann. Diese stellt also bei der gewählten Reflektorlage eine Grenze für den Meßbereich dar. Zu den Schnittpunkten dieser Kurve mit der übrigen Kurvenschar kann man an der Abszisse den Grenzwinkel φ ablesen, bis zu dem man bei der entsprechenden Spannung höchstens gehen kann, um ungeschwächte[2]) Elektronenströme zu erhalten. Ein Abfall der Intensität oberhalb des Grenzwinkels ist also nicht auf physikalische, sondern auf mechanische Ursachen zurückzuführen. Die aus Fig. 6 zu entnehmenden Grenzwinkel gelten, wie schon erwähnt, für einen Feldstrom von 0,6 Amp. Bei geringeren Feldströmen ist die Verschiebung b natürlich kleiner, als in Fig. 6 angegeben ist. Dadurch werden die Grenzwinkel noch entsprechend größer.

---

[1]) H. Murawkin, a. a. O.

[2]) Da wegen der endlichen Breite des Kathodenstrahls eine verhältnismäßig große Fläche des Isolators an der Sekundärelektronenemission beteiligt ist, so verschwindet die Intensität der im Käfig aufgefangenen Ströme nicht völlig beim Grenzwinkel.

§ 2. Die Menge der Sekundärelektronen. Die Messungen wurden zunächst an Glas als Reflektormaterial bei Kathodenstrahlgeschwindigkeiten zwischen 500 und 3500 Volt ausgeführt. Zur Kontrolle der Messungen Prof. Wehnelts und seiner Schüler wurde auch mit unserer Apparatur der im Spiegelgalvanometer G gemessene Strom, der sogenannte Reflektorstrom, als Funktion des Einfallswinkels der Kathodenstrahlen bestimmt. Dabei betrug die Vorspannung meistens -70 Volt. Die ausgezogene Kurve in Fig. 7 zeigt den bekannten Verlauf[1]) bei einer Spannung von 2500 Volt.

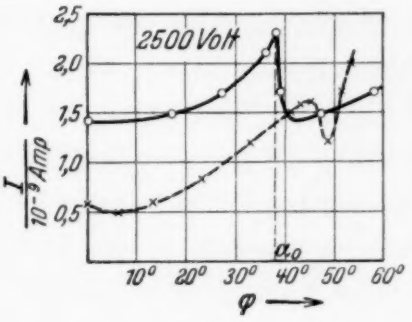


Fig. 7.

Die Kurve des Reflektorstroms wurde bei den verschiedenen bei der Untersuchung verwendeten Isolatoren wiederholt aufgenommen. Bei Spannungen größer als 1500 Volt war der charakteristische Sprung fast immer mehr oder weniger ausgeprägt. Einmal konnte er allerdings nicht festgestellt werden. Aus den Messungen ergab sich auch, daß der Winkel α_0, bei dem der Sprung eintritt, mit der Spannung U größer wird. Die Formel, nach der sich α_0 als Funktion von U in Übereinstimmung mit den Meßergebnissen berechnen läßt, ist zuerst von Klemperer[2]) aufgestellt und dann von Daene und Schmerwitz[3]) auf anderem Wege abgeleitet worden. Sie lautet:

$$\cos^2 \alpha_0 = \frac{P}{U}.$$

P bedeutet den Potentialsprung, der, durch die Ladung der eingedrungenen Elektronen verursacht, sich in einer Oberflächenschicht des Isolators ausbildet. Für P ist bei Glas der schon mehrfach genannte Wert von 1500 Volt, bei Glimmer 1700 Volt einzusetzen. Die Formel gilt nur für Spannungen, die größer als P sind. Es zeigte sich, daß die Formel von Klemperer auch durch unsere Messungen bestätigt wird.

Bei diesen Messungen läßt sich der Winkel, unter dem der Kathodenstrahl einfällt, wenn man ihn durch ein Magnetfeld ablenkt, experimentell bestimmen. Ein Magnetfeld bewirkt nämlich, daß der Sprung in der Kurve des Reflektorstroms scheinbar bei einem größeren Winkel auftritt, als es ohne Magnetfeld der Fall ist. Die Abweichung ist gleich dem Winkel δ. Die gestrichelte Kurve (Fig. 7) ist das Resultat einer Messung, die bei

[1]) Literaturangaben siehe in I.
[2]) O. Klemperer, ZS. f. Phys. **47**, 417, 1928; A. Wehnelt, a. a. O.
[3]) H. Daene u. G. Schmerwitz, a. a. O.

einem Feldstrom von 0,7 Amp. gemacht wurde ($U = 2500$ Volt). Der Sprung tritt bei einem 6,5° höheren Winkel ein als normalerweise. Aus Fig. 5 entnimmt man durch Extrapolation, daß der Winkel 6,5° gut übereinstimmt mit dem theoretisch berechneten δ für 2500 Volt und 0,7 Amp. Man sieht auch, daß die gestrichelte Kurve von 6,5 statt 0° aus nach beiden Seiten ansteigt. Sie ist also im ganzen gegenüber der ausgezogenen Kurve um 6,5° verschoben. Außerdem ist die Intensität mit Magnetfeld geringer, da wegen der Ablenkung ein größerer Teil der Primärelektronen im Anodenrohr zurückgehalten wird.

Durch Messungen bei verschiedenen Spannungen und Feldströmen wurden die berechneten Werte der Fig. 5 nachgeprüft und bestätigt. Die experimentelle Kontrolle kann allerdings nur oberhalb 1500 Volt durchgeführt werden, da die Reflektorstromkurven unterhalb dieser Spannung keinen Sprung aufweisen.

§ 3. Die Geschwindigkeit der Sekundärelektronen. Bei den im folgenden beschriebenen Messungen an Glas und Glimmer wurde der Reflektorhalter geerdet. Es wurde die Intensität der im Faradaykäfig aufgefangenen Elektronenströme in Abhängigkeit vom Feldstrom bei verschiedenen Einfallswinkeln und Spannungen gemessen. Die Ergebnisse für Glas werden in den Fig. 8 bis 11 gezeigt. In der Darstellung sind die Feldströme in Voltgeschwindigkeiten u umgerechnet. Die Einfallswinkel sind bei jeder Kurve am Maximum — für dieses nach Fig. 5 korrigiert — abzulesen.

Die Kurven stellen die Geschwindigkeitsverteilung sekundärer Elektronen bei den Spannungen 500, 1600, 2200 und 3000 Volt dar. Die Maxima der Verteilungskurven liegen im Bereich von 8 bis 22 Volt und sind ziemlich scharf begrenzt. Sie würden noch schärfer ausgeprägt sein, wenn nicht durch die endliche Ausdehnung der Schlitzblenden eine Verwaschung verursacht wäre. Durch die Schlitzblenden werden Elektronen derselben Geschwindigkeit nicht nur bei einer Feldstärke ausgesiebt, sondern auch noch bei Feldstärken, die wenig von dieser einen verschieden sind (Streuung).

Die gemessenen Kurven haben im allgemeinen den Charakter der Fehlerkurve von Gauß. Bei einer bestimmten Spannung und einem bestimmten Einfallswinkel verteilen sich die Geschwindigkeiten der Sekundärelektronen in einem schmalen Bereich um eine sogenannte häufigste Geschwindigkeit u_m, die durch die Lage des Kurvenmaximums gegeben ist. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu Messungen anderer Autoren[1]), die

[1]) Chr. Füchtbauer, Phys. ZS. **7**, 748, 1906; M. Baltruschat u. H. Starke, Phys. ZS. **23**, 403, 1922; A. Becker, Ann. d. Phys. **78**, 228, 253, 1925; E. Uredat, Diss. Berlin 1930.

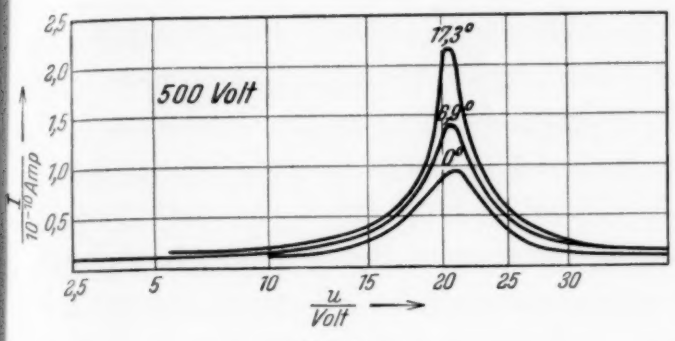


Fig. 8.

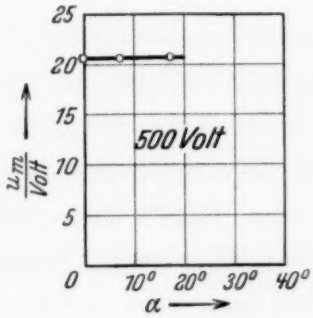


Fig. 12.

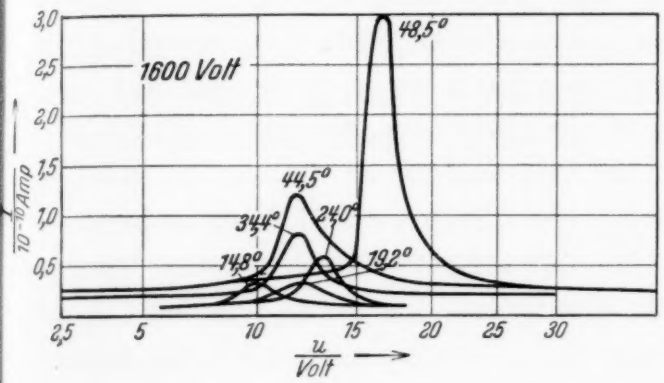


Fig. 9.

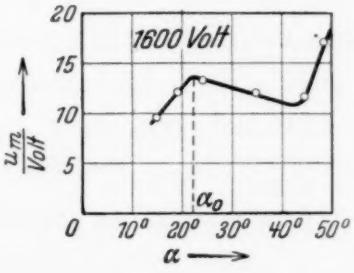


Fig. 13.

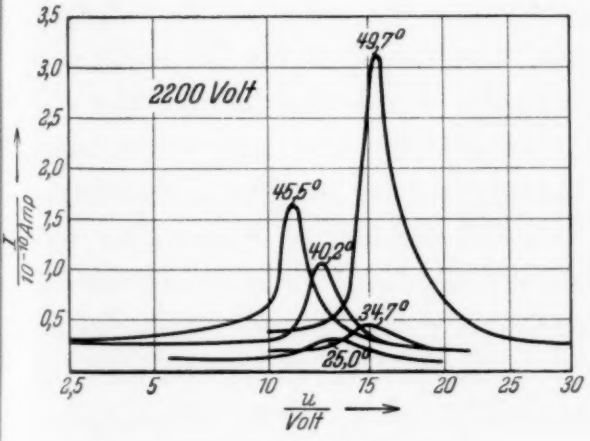


Fig. 10.

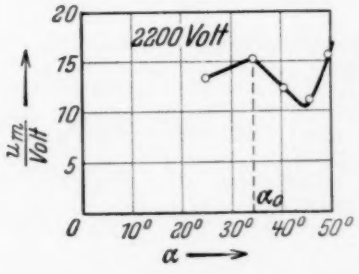


Fig. 14.

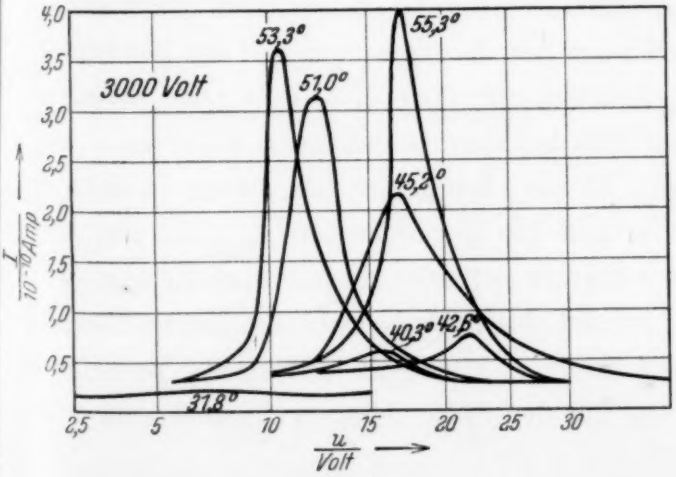


Fig. 11.

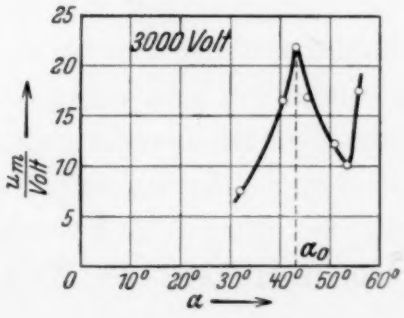


Fig. 15.

immer eine Verteilung von 0 Volt an über einen größeren Geschwindigkeitsbereich feststellten. Diese Autoren verwendeten (mit Ausnahme von Füchtbauer) die Gegenspannungsmethode, bei der die Geschwindigkeit an der Größe eines elektrischen Gegenfeldes gemessen wird, das den Elektronen eine Verzögerung erteilt. Diese Methode liefert bekanntlich nicht direkt die Geschwindigkeitsverteilung, sondern deren Integral, und ein Vergleich wird erst möglich, wenn man die nach dieser Methode gewonnenen Kurven graphisch differenziert. Daß außer den eigentlichen Sekundärelektronen auch Elektronen von fast 0 Volt austreten, ist wahrscheinlich und läßt sich auch aus unseren weiteren Messungen (§ 4) erklären. Die Gegenspannungsmethode scheint aber nicht geeignet zu sein, die ganz langsamen Elektronen von den eigentlichen Sekundärelektronen, die eine wesentlich von Null verschiedene Geschwindigkeit haben, zu trennen.

Daß die gezeigten Kurven zu beiden Seiten der Maxima nicht näher der Abszisse verlaufen, rührt daher, daß auch ein Teil der an den Wänden des Apparatgehäuses gestreuten Elektronen den Käfig erreicht. Diese werden immer mitgemessen, und daher verschwinden auch bei 0 Amp. Feldstrom die Ströme im Elektrometer nicht ganz.

Außer der Feststellung, daß jeweils nur ein schmaler Bereich von Geschwindigkeiten auftritt, zeigen die Kurven (Fig. 8 bis 11) auch, daß bei den höheren Spannungen die Lage des Kurvenmaximums, also die häufigste Geschwindigkeit u_m vom Einfallswinkel und von der Primärgeschwindigkeit abhängt. Diese Abhängigkeit der häufigsten Geschwindigkeit u_m vom Einfallswinkel der Kathodenstrahlen ist offenbar für Isolatoren charakteristisch. Trägt man die häufigste Geschwindigkeit u_m als Ordinate, den zugehörigen Einfallswinkel α als Abszisse auf, so erhält man zu den vier Fig. 8 bis 11 die entsprechenden vier Fig. 12 bis 15. Die Tabellen 1 bis 4 enthalten zu den letzteren die Werte u_m für die verschiedenen Winkel α. Es ergibt sich aus diesen Kurven das überraschende Resultat, daß das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung als Funktion des Einfallswinkels einen ähnlichen Verlauf zeigt wie die Gesamtmenge der Sekundärelektronen (vgl. Fig. 7). Bei Spannungen über 1500 Volt tritt jedesmal ein Sprung in den Kurven auf wie bei den Reflektorstromkurven. Die Ähnlichkeit der Kurven der Fig. 13 bis 15 mit den bekannten Reflektorstromkurven geht sogar so weit, daß die Sprungstellen α_0 nicht nur mit zunehmender Spannung immer weiter zu größeren Einfallswinkeln wandern, sondern der Sprung liegt auch, je nach der Spannung U, bei einem Winkel, der der Formel von Klemperer für $P = 1500$ Volt entspricht. Berechnet man nach dieser die Winkel α_0 für die verschiedenen Spannungen und

vergleicht sie mit den gemessenen Winkeln α_0, so findet man eine ziemlich gute Übereinstimmung. Das läßt auf einen engen Zusammenhang zwischen der häufigsten Geschwindigkeit u_m und der Gesamtmenge der Sekundärelektronen schließen. Der Sprung ist bei hohen Spannungen ausgeprägter als bei niedrigen. Bei Spannungen unter 1500 Volt konnte kein Sprung mehr beobachtet werden. Bei 500 Volt lag das Maximum für alle Winkel des Meßbereichs an derselben Stelle (Fig. 8), und der Verlauf der Kurve (Fig. 12) zeigt demnach nicht einmal einen Anstieg der häufigsten Geschwindigkeit u_m mit wachsendem Einfallswinkel, wie eigentlich nach dem Verlauf der Reflektorstromkurven angenommen werden könnte. Es ist möglich, daß dies daran liegt, daß der Meßbereich bei niedrigen Spannungen auf kleine Winkel beschränkt ist.

Tabelle 1.

500 Volt	
α	u_m/Volt
0°	20,7
6,9°	20,7
17,3	20,7

Tabelle 2.

1600 Volt	
α	u_m/Volt
14,8°	9,7
19,2	12,3
24,0	13,4
34,4	12,0
44,5	11,7
48,5	17,0

Tabelle 3.

2200 Volt	
α	u_m/Volt
25,0°	13,4
34,7	15,2
40,2	12,3
45,5	11,0
49,7	15,6

Tabelle 4.

3000 Volt	
α	u_m/Volt
31,8°	7,4
40,3	16,4
42,6	21,8
45,2	17,0
51,0	12,3
53,3	10,2
55,3	17,4

Es fällt auf, daß das Maximum bei großen Einfallswinkeln hoch ist und bei kleinen Winkeln niedriger wird, dieses um so mehr, je höher die Spannung wird. Durch die magnetische Ablenkung der Primärelektronen wird zwar der Meßbereich nach kleinen Einfallswinkeln zu bei niedrigen Spannungen mehr vergrößert als bei hohen (II, § 1); durch diese Benachteiligung der höheren Spannungen läßt sich aber das Ausbleiben der Maxima bei kleinen Einfallswinkeln nicht erklären. Wir möchten annehmen, daß

Tabelle 5.

Glas, 2500 Volt	
α	u_m/Volt
30,5°	12,8
35,3	14,0
37,3	16,4
41,1	9,7
46,2	9,2
51,4	14,0
55,2	15,6

Tabelle 6.

Glimmer, 2500 Volt	
α	u_m/Volt
25,6°	11,7
30,5	12,8
35,5	12,8
41,0	10,2
45,9	10,6
50,9	11,2

bei kleinen Einfallswinkeln und hohen Spannungen die Elektronen so tief im Innern des Isolators ausgelöst werden, daß fast alle absorbiert werden[1]).

Die Versuche wurden dann noch mit einem anderen Glasreflektor wiederholt, ebenso an einem Glimmerreflektor, beides bei 2500 Volt. Die Resultate zeigen Fig. 16 bis 18. Die Kurven der Lagen der Maxima in Abhängigkeit vom Einfallswinkel, für Glas ausgezogen, für Glimmer gestrichelt, zeigen ganz ähnlichen Verlauf (siehe auch Tabellen 5 und 6).

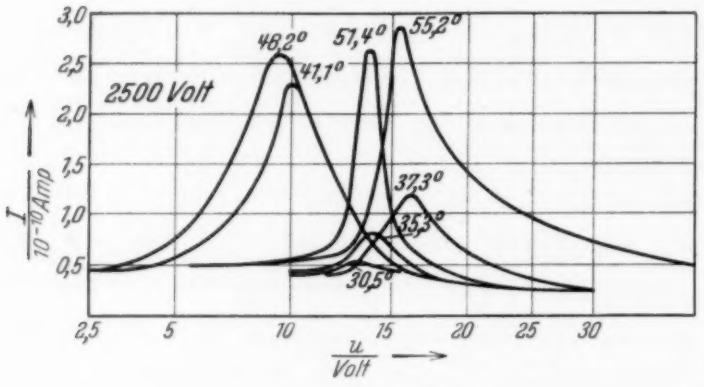


Fig. 16.

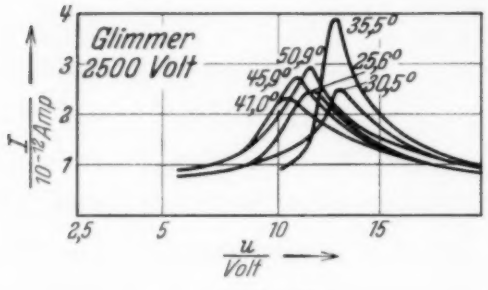


Fig. 17.

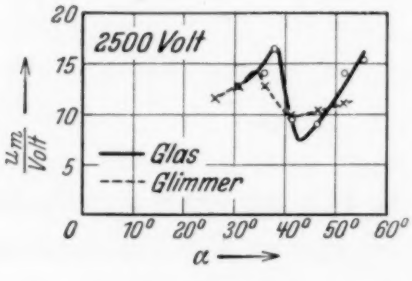


Fig. 18.

Der Sprung beginnt für Glas bei 38°, für Glimmer bei 34°. Damit stimmt die Formel von Klemperer wieder recht gut überein (Glas: $P = 1500$ Volt, Glimmer: $P = 1700$ Volt).

Die Autoren[2]), die sich auch mit der Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen beschäftigten, und deren Meßergebnisse daher zum Vergleich mit den unsrigen herangezogen werden müssen, machten — mit Ausnahme von Uredat, der Isolatoren nahm — alle ihre Versuche an Metallen. Füchtbauer, der auch die magnetische Methode der Geschwindigkeitsbestimmung benutzte, arbeitete bei höheren Spannungen (4400 bis 19200 Volt) und fand die Geschwindigkeit der Sekundärelektronen un-

[1]) Vgl. J. Laub, Ann. d. Phys. **23**, 285, 1907.
[2]) Füchtbauer, Baltruschat u. Starke, Becker, Uredat, a. a. O.

abhängig von der Geschwindigkeit der einfallenden Kathodenstrahlen und vom Einfallswinkel. Die Maxima seiner Verteilungskurven liegen ungefähr bei 15 Volt[1]). Das stimmt trotzdem überein mit dem durchschnittlichen Wert, der sich aus unseren Messungen für die Größe der häufigsten Geschwindigkeit u_m ergeben würde. A. Becker verwendet die Gegenspannungsmethode. Durch Differentiation seiner Kurven fand er, abweichend von unseren Meßergebnissen, eine kleine Geschwindigkeit von etwa 2 Volt maximal vertreten. Becker erklärt, ebenso wie Füchtbauer, die Größe der Geschwindigkeit als durch die Eigenschaften der Atome des Materials bedingt, aus dem die Sekundärelektronen ausgelöst werden. Zu ähnlichem Resultat, bei Primärgeschwindigkeiten bis zu etwa 3500 Volt, führten die Versuche von Baltruschat und Starke und von Uredat. Keiner von ihnen stellte eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Sekundärelektronen von der Primärgeschwindigkeit und vom Einfallswinkel fest, auch Uredat nicht, der mit Isolatoren arbeitete.

§ 4. Einfluß negativer Reflektorvorspannung auf die Geschwindigkeitsverteilung. Es wurde auch der Einfluß negativer Reflektorvorspannung auf die Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen untersucht. Die Versuche zeigten, daß das Maximum der Verteilungskurven mit wachsender negativer Vorspannung V höher wird und sich nach größeren Geschwindigkeiten verlagert. Fig. 19 gibt Messungen bei den Vorspannungen 0, — 10, — 20, — 30, — 60 und — 90 Volt wieder ($U = 2500$ Volt, $\varphi = 56^0$). Die Kurve mit $V = 0$ Volt (d. h. Reflektorhalter geerdet wie bei den Messungen in § 3) ist dieselbe wie die in Fig. 16, an deren Maximum $51{,}4^0$ steht; $51{,}4^0$ ist der korrigierte Winkel, der Reflektorwinkel φ beträgt 56^0, wie in Fig. 19.

Die Verlagerung des Maximums kommt offenbar daher, daß durch die Vorspannung um den Isolator herum ein elektrisches Feld entsteht, das den Elektronen eine Beschleunigung erteilt. Dadurch wird die ursprüngliche Geschwindigkeit der Sekundärelektronen (bei 0 Volt Vorspannung), die in diesem Falle 14 Volt beträgt, vergrößert und zwar um so mehr, je größer die negative Vorspannung ist.

Das Maximum ist außerdem, wie schon gesagt, bei großen Vorspannungen höher als bei kleineren. Dies erklärt sich daraus, daß mit stärker werdendem Feld immer mehr von den sonst divergierenden Elektronen in die Richtung senkrecht zur ersten Blendenwand gezwungen und dadurch befähigt werden, alle drei Schlitzblenden des Meßapparats zu passieren[2]). Der Intensitäts-

[1]) Vgl. dazu noch H. Baerwald, Ann. d. Phys. **42**, 1287, 1913.
[2]) Vgl. O. Klemperer, ZS. f. Phys. **16**, 280, 1923.

abfall bei — 90 Volt hat seinen Grund darin, daß die Messung wegen des hohen Feldstromes (0,78 Amp. sind zur Messung von 37 Volt Elektronengeschwindigkeit nötig) außerhalb des Meßbereichs liegt. Die Verschiebung b längs des Reflektors beträgt hier schon 2,4 mm, während sie nach Fig. 6 bei 56° nicht größer als 2,25 mm sein darf.

Diejenigen Elektronen, die ursprünglich eine Geschwindigkeit von fast 0 Volt haben und daher die Ursache der Raumladung sind, die sich vor dem Reflektor ausbildet, werden erst von dem durch die Vorspannung erzeugten Feld abgesaugt und bekommen je nach dessen Größe eine größere Geschwindigkeit. Auf diese Elektronen ist wahrscheinlich das zweite,

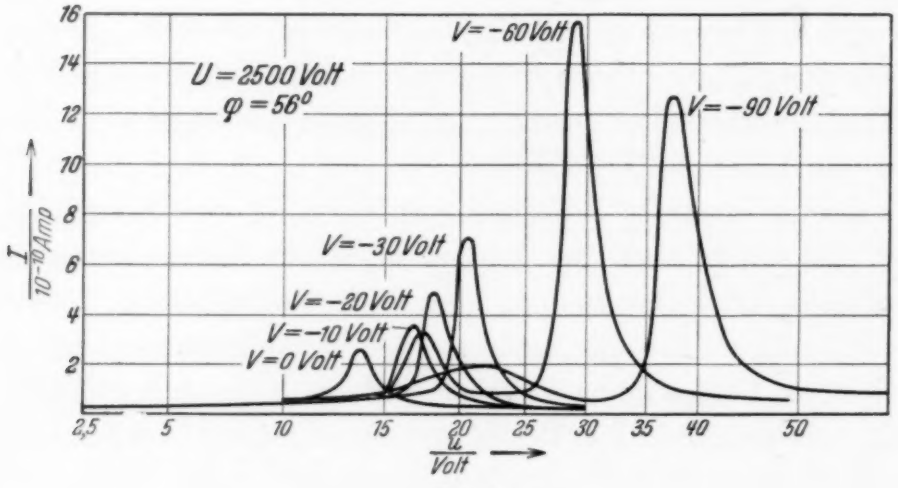


Fig. 19.

kleine Maximum zurückzuführen, das bei — 60 und — 90 Volt Vorspannung bei ein und derselben Kurve noch neben dem ersten, großen auftritt. Es liegt das eine Mal ($V = -60$ Volt) bei 17 Volt, das andere Mal ($V = -90$ Volt) bei 22 Volt. Aus verschiedenen anderen Messungen ergab sich, daß das zweite, kleine Maximum sich zum erstenmal bei — 40 Volt Vorspannung zeigt, wo es bei 12 Volt liegt. Es ist also eine Vorspannung von etwa — 40 Volt nötig, um die Raumladung ganz aufzuheben. Daher wird man sagen können, daß der Sekundärelektronenstrom bei dieser Vorspannung gesättigt ist. Das stimmt überein mit dem Verhalten des Reflektorstroms, der seinen vollen Wert auch erst bei — 40 Volt Reflektorvorspannung erreicht[1]).

Auch das zweite, kleine Maximum verlagert sich, ebenso wie das erste, große, mit wachsender negativer Vorspannung nach rechts. Es bleibt immer getrennt von dem ersten, großen Maximum. Man sieht, daß es

[1]) Vgl. hierzu die Arbeiten, die in der Anmerkung auf S. 314 angegeben sind.

hier mit der magnetischen Methode nicht nur gelungen ist, die Abhängigkeit der häufigsten Geschwindigkeit u_m vom Einfallswinkel festzustellen, sondern auch zwischen den ganz langsamen und den eigentlichen Sekundärelektronen zu unterscheiden. Die langsamen Elektronen können teils sogenannte rückdiffundierte Primär-, teils Sekundärelektronen sein, die durch Zusammenprall mit Atomen Geschwindigkeitsverluste im Isolator erlitten haben. Sie haben also für die Beurteilung der Geschwindigkeit der eigentlichen Sekundärelektronen kein Interesse.

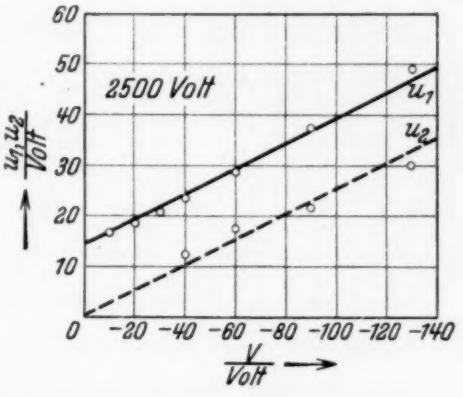


Fig. 20.

Welche nähere Beziehung besteht zwischen der Lage der beiden Maxima und der Vorspannung? Wir nennen die zu den ersten, großen Maxima gehörenden Geschwindigkeiten u_1, die zu den zweiten, kleinen Maxima gehörenden u_2; die bei 0 Volt Vorspannung gemessene häufigste Geschwindigkeit heiße wieder u_m (wie in § 3). Zeichnet man u_1 als Funktion von V auf, so erhält man eine Gerade (Fig. 20, zwei weitere Punkte, die zu — 40 Volt und — 130 Volt Vorspannung gehören, sind noch eingetragen). Diese Gerade hat die Gleichung:

$$u_1 = 14 \text{ Volt} + 0{,}25\,|V|.$$

Das bedeutet, daß nur $^1/_4$ des Feldes wirksam ist, das der Vorspannung entspräche. Dies ist eine Folge der räumlichen Abmessungen des Gehäusefaches, in dem sich der Reflektor befindet. Für $V = 0$ Volt ist $u_1 = 14$ Volt $= u_m$. Also kann man auch schreiben:

$$u_1 = u_m + 0{,}25\,|V|.$$

u_m ist die Anfangsgeschwindigkeit. Ist diese gleich Null, wie bei den Raumladungselektronen, so wird $u_1 = 0{,}25\,|V| = u_2$. Man erhält daher:

$$u_1 = u_m + u_2.$$

In Fig. 20 ist u_2 als Funktion von V gestrichelt eingezeichnet; man sieht, daß die für das zweite, kleine Maximum geltende Beziehung $u_2 = 0{,}25\,|V|$ im ganzen verhältnismäßig gut erfüllt ist.

Hält man die Reflektorvorspannung konstant, z. B. auf — 60 Volt, und untersucht die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung vom

Einfallswinkel, so ergibt sich folgendes: Das zweite, kleine Maximum findet sich bei allen Winkeln in fast der gleichen Höhe, und es liegt bei jedem Winkel bei 15 bis 17 Volt, also ungefähr 0,25 $|V|$. Daß das kleine Maximum sich mit dem Einfallswinkel nicht ändert, ist ein weiterer Beweis dafür, daß es sich um Raumladungselektronen handelt, auf deren Geschwindigkeit ja die Stellung des Reflektors keinen Einfluß haben kann. Bei kleinen Einfallswinkeln fehlt das große Hauptmaximum fast ganz. Das entspricht den Messungen bei 0 Volt Vorspannung (Fig. 9 bis 11), bei denen das Maximum bei kleinen Einfallswinkeln auch nicht mehr eine meßbare Größe hat. Bei konstanter Vorspannung und verschiedenen Einfallswinkeln läßt sich die Beziehung $u_1 = u_m + u_2$ nicht mehr genau feststellen. Das liegt daran, daß selbst bei ganz konstant gehaltener Vorspannung das zweite, kleine Maximum in seiner Lage etwas veränderlich ist.

Auf eine figürliche Darstellung wurde deshalb verzichtet, insbesondere da auch die Ergebnisse der Messungen mit konstanter Vorspannung zur Beurteilung der Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen wenig geeignet sind.

IV. Zusammenfassung.

Die Geschwindigkeitsverteilung von Elektronen, die durch Kathodenstrahlen an Isolatoren sekundär ausgelöst werden, wurde nach der magnetischen Methode gemessen. Als Isolatoren wurden Glas und Glimmer verwendet.

Es wird gezeigt, daß es vorteilhaft ist, die primären Elektronen senkrecht zum Magnetfeld einfallen zu lassen. Da hierbei diese Elektronen magnetisch abgelenkt werden, ist eine Korrektion des Einfallswinkels erforderlich, es wird aber eine wesentliche Vergrößerung des Meßbereichs erzielt. Die bei der Beurteilung der Meßergebnisse zu beachtende Grenze des Meßbereichs hängt von der Stärke des Magnetfeldes, von der Spannung, vom Einfallswinkel und von den Abmessungen der Apparatur ab. Die Meßgrenze wird bestimmt und in einem Diagramm festgelegt.

Es wurde die Gesamtmenge der Sekundärelektronen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel gemessen, und die schon bekannten Kurven wurden nachgeprüft und bestätigt. Sie zeigen bei Spannungen über 1500 Volt einen unstetigen Verlauf.

Die Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen führte zu dem Ergebnis, daß die häufigste Geschwindigkeit in ähnlicher Weise vom Einfallswinkel und von der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen abhängt wie die Gesamtmenge. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der

Sekundärelektronen vom Einfallswinkel ist für Isolatoren charakteristisch. Die Geschwindigkeitsverteilungskurven zeigen ziemlich scharf begrenzte Maxima. Legt man eine genügend hohe, negative Vorspannung an den Reflektor, so tritt in den Verteilungskurven ein zweites Maximum auf, während das erste bei einer größeren Geschwindigkeit liegt als ohne Vorspannung. Das zweite Maximum wird zurückgeführt auf die Raumladungselektronen. Es wird eine Beziehung zwischen der Lage der beiden Maxima und der Vorspannung aufgestellt.

Die Versuche für die vorliegende Arbeit führte ich im Physikalischen Institut der Universität Berlin durch. Ich bin meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Wehnelt, für die Anregung sowie für die Förderung bei der Ausführung der Arbeit zu größtem Dank verpflichtet. Auch Herrn Dr. Klumb möchte ich für manchen Ratschlag bestens danken.

Über den Quereffekt der Magnetostriktion.

Von **Werner Fricke** in Jena.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1932.)

Im folgenden wird erstmalig eine Hochfrequenzmeßmethode zur Messung des Magnetostriktionsquereffekts an kreiszylindrischen Stäben beschrieben. Untersucht wurden die drei Ferromagnetika Eisen, Kobalt und Nickel, bei denen insbesondere auch die Erscheinungen der Magnetostriktionshysteresis und Magnetostriktionsremanenz festgestellt werden konnten. Bei Nickel ergab die gemessene Sättigungsmagnetostriktion eine sehr gute Übereinstimmung mit dem aus der Beckerschen Theorie berechneten Wert.

A. Einleitung. Die Magnetostriktion ferromagnetischer Körper in der Richtung der Längsachse (Longitudinal- oder Längseffekt) ist seit Entdeckung dieser Erscheinung durch Joule bis in die letzte Zeit der Gegenstand vielseitiger Untersuchungen gewesen.

Über die Querschnittsänderung von longitudinal magnetisierten Proben senkrecht zum Feld (Quereffekt) liegen nur wenige Arbeiten vor. Abgesehen davon, daß der im Verhältnis zur Länge kleine Durchmesser der Proben eine höhere Meßempfindlichkeit erfordert, treten noch, verglichen mit der Messung der Longitudinaleffekte, zwei weitere Schwierigkeiten dazu. Einmal wird durch die notwendig im Innern der Magnetisierungsspule anzuordnende Meßeinrichtung der Aufbau komplizierter. Ferner können die Resultate durch den Kippeffekt (siehe Fußnote 2, S. 325) beträchtlich gefälscht werden.

Von den älteren Arbeiten ist die von Williams[1]) zu erwähnen, welcher Deformationen an Hohlzylindern in longitudinalen und transversalen Feldern feststellt. Die Felder wie die Magnetisierung der Proben war inhomogen. Die Ergebnisse ließen keine exakten Schlüsse zu. Es sei ferner darauf hingewiesen, daß sich aus der Kenntnis des Längs- und Volumeneffektes der Quereffekt berechnen läßt.

Die folgenden neueren Untersuchungen stammen von Honda und seinen Schülern. Sie benutzten zur Messung der Magnetostriktionen an Einkristallen eine mechanisch-optische Methode[2]). Damit ließ sich auch an polykristallinen Proben, deren Dimensionsänderungen erheblich kleiner sind als bei Einkristallen, der Quereffekt bei Kobalt[3]) (von 600 Oerstedt

[1]) S. R. Williams, Phys. Rev. **4**, 498, 1914.
[2]) K. Honda und Y. Mashiyama, Rep. Sendai 1926, S. 755.
[3]) Z. Nishiyama, ebenda 1929, S. 341.

aufwärts) und später auch bei Nickel[1]) messen. Die Empfindlichkeit betrug 10^{-6} cm, in einigen Fällen 10^{-7} cm.

Um dieselbe Zeit wurde von Dietsch und mir[2]) ein elektrisches Meßprinzip angegeben.

B. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, daraus eine exakte Meßmethode zu entwickeln, welche es gestattet, bei einer um mehrere Zehnerpotenzen auf 10^{-9} absolut gesteigerten Empfindlichkeit den Quereffekt für die ferromagnetischen Elemente Eisen, Kobalt und Nickel bis zu kleinen Feldern hinab einwandfrei zu messen. Als Form der Proben wurden kreiszylindrische Stäbe gewählt. Insbesondere war die Frage nach der Magnetostriktionsremanenz und -hysteresis zu klären, da die wenigen, nur für den Longitudinaleffekt geltenden Ergebnisse voneinander abweichen.

Auch wurde Wert darauf gelegt, daß die Apparatur für Messungen an Einkristallen Verwendung finden kann, deren Magnetostriktion in den Achsenrichtungen für die Prüfung und Ergänzung der von Becker[3]) wie von Heissenberg[4]) auf die Magnetostriktion erweiterten Weissschen Theorie des Ferromagnetismus das größte Interesse beanspruchen. Ebenfalls ist eine Erweiterung auf Zugbeanspruchung möglich.

Weiter wurde die Forderung erfüllt, die Messungen der Magnetostriktion und der Magnetisierungsintensität an derselben Stelle der Probe vorzunehmen.

Bisher enthielten die Messungen der integralen Magnetostriktion längs der Probe, vor allem bei kleinem Dimensionsverhältnis wegen der ungleichmäßigen Magnetisierung eine Fehlerquelle.

Schließlich sollten von den untersuchten Proben die üblichen magnetischen Größen experimentell bestimmt werden, um ein abgeschlossenes Bild über die magnetischen Eigenschaften zu gewinnen.

Für Nickel war die von Becker angegebene Gleichung zur Berechnung der Sättigungsmagnetostriktion zu prüfen.

C. Meßmethodik. a) Magnetostriktion. Die Querschnittsänderungen der Proben werden durch Kapazitätsänderungen eines Spezialkondensators nach dem Überlagerungsverfahren gemessen. Fig. 1 gibt das Prinzip der Anordnung (s. auch Fig. 4).

d ist der Durchmesser des senkrecht zur Zeichenebene magnetisierten kreiszylindrischen ferromagnetischen Stabes, der sich koaxial in der

[1]) Y. Mashiyama, Rep. Sendai 1931, S. 574.

[2]) G. Dietsch u. W. Fricke, Phys. ZS. **32**, 640, 1931.

[3]) R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 253, 1930; R. Becker u. M. Kersten, ebenda **64**, 660, 1930.

[4]) W. Heissenberg, ebenda **69**, 287, 1931.

Magnetisierungsspule Sp befindet, C ein Plattenkondensator, dessen beide quadratische Platten mit je einem Fühlhebel verbunden sind und einen gemeinsamen Drehpunkt P besitzen. Der Kondensator ist durch ein Fenster der Spule nach außen geführt. Durch eine Spiralfeder F werden die beiden Fühlhebel an den Stab leicht angedrückt.

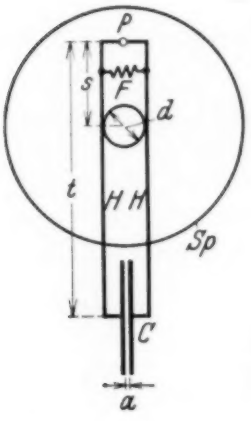


Fig. 1. Meßprinzip.

Die Durchmesseränderungen Δd bewirken eine Abstandsänderung Δa des Kondensators, die eine Kapazitätsänderung ΔC zur Folge hat.

Dann gilt

$$\pm \Delta d = \mp \frac{4\pi}{F} a^2 \ddot{u} \Delta C \qquad \ddot{u} = \frac{s}{t} \qquad \text{(I)}$$

oder, wenn für $a = F/4\pi C$ (unter Vernachlässigung der Kirschhoffschen Randkorrektion) gesetzt wird:

$$\pm \Delta d = \mp \frac{F}{4\pi} \ddot{u} \frac{\Delta C}{C^2}, \qquad \text{(II)}$$

F = Plattenfläche.

C wird durch Kompensation der Kapazitätsänderung des einen Oszillators unter Anwendung des Möllerschen Ziehbereiches gemessen[1]), alle anderen Größen sind durch Messung oder Rechnung gegeben.

Wir wollen die mit diesem Meßprinzip noch feststellbare kleinste Durchmesseränderung Δd min berechnen.

Bei Änderung von C um ΔC gilt wegen $\nu = \dfrac{3 \cdot 10^{10}}{2\pi \sqrt{L \cdot C}}$

$$\Delta \nu = \frac{\nu \cdot \Delta C}{2C}\ ^{2}). \qquad \text{(III)}$$

Gleichung (II) und (III) ergibt:

$$\Delta d_{\min} = \frac{2 a \Delta \nu \ddot{u}}{\nu}. \qquad \text{(IV)}$$

Dabei ist die im Vergleich zur Gesamtkapazität geringe Zusatzkapazität der Leitungen und Spulen vernachlässigt.

Bei einem Ziehbereich von 2 Hertz, der sich leicht erreichen läßt, würde eine durch die Kapazitätsänderung bewirkte Frequenzänderung $\Delta \nu$ von 1 Hertz bereits einen deutlichen Ausschlag des auf das Stromminimum eingestellten Galvanometers hervorrufen.

Setzt man in Gleichung (IV) ein:

$$\ddot{u} = \tfrac{1}{4}, \qquad a = 10^{-2}\,\text{cm}, \qquad \nu = 2 \cdot 10^{6}\,\text{Hertz},$$

[1]) G. Dietsch, ZS. f. techn. Phys. **12**, 380, 1931.
[2]) W. Weihe, ZS. f. Hochfrequenztechn. **32**, 185, 1928.

dann erhält man für

$$\Delta d_{\min} = 2{,}5 \cdot 10^{-9}\,\text{cm}.$$

Diese Empfindlichkeit wurde auch experimentell erreicht.

b) Magnetische Größen. Die Feldstärke H und die Magnetisierungsintensität J der Stäbe wurden ballistisch mittels Probespulen gemessen. Alles Wesentliche darüber ist in dem Buch von Gumlich[1]) gesagt.

Die für die Quermagnetostriktionsmessungen verwendete Magnetisierungsspule ist zur Durchführung der Kondensatorteile mit einem Fenster versehen. Wir wollen sie im folgenden mit „Fensterspule" bezeichnen. Sie trägt 15 Windungslagen. Ihr inhomogener Feldverlauf soll berechnet werden.

Für einen Punkt auf der Spulenachse im Abstand a vom Spulenende gilt pro Windungslage für die Feldstärke H bei der Magnetisierungsstromstärke von 1 Amp.

$$H = 0{,}2\,\pi\,n\left[\frac{a}{\sqrt{r^2 + a^2}} + \frac{(l-a)}{\sqrt{r^2 + (l-a)^2}}\right].$$

Durch Summieren der für jede Lage einzeln ermittelten Feldverteilung ergibt sich das Gesamtfeld für 15 Lagen.

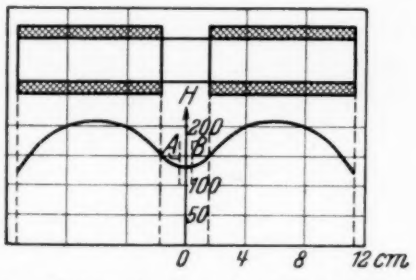


Fig. 2a. Feldverlauf in der Fensterspule.

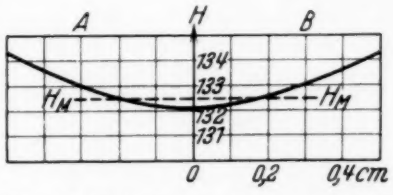


Fig. 2b. Feldstärke in der Spulenmitte.

Das Resultat konnte experimentell mit Hilfe einer längs der Spulenachse verschiebbaren Probespule nachgeprüft werden. Der Habitus des Kurvenverlaufs stimmt mit dem berechneten vollkommen überein, während die Werte um eine kleine Konstante differieren. Fig. 2a zeigt das gemessene Feld für die Stromstärkeeinheit über der Spulenachse. In der Fenstermitte beträgt die Spulenkonstante 132,1 Gauß/Amp.

Die Auswertung der Feldkurve in dem Bereich, wo Magnetostriktion und die Feldstärke gemessen wurden, ergibt ein in diesem Bereich praktisch homogenes Feld (Fig. 2b). Das Minimum in der Mitte und die Maximalwerte am Ende des Intervalles liegen unter $\pm 0{,}4\,\%$ von dem durch Integration

[1]) E. Gumlich, Magnetische Messungen. Braunschweig 1911.

berechneten Mittelwert H_M. Sie charakterisieren lediglich den Grad der Inhomogenität, bedingen aber keinen Fehler, da alle drei Größen: Magnetostriktion, Feldstärke und Magnetisierungsintnesität in demselben Intervall gemessen wurden.

Die Inhomogenität der Magnetisierungsintensität ist in diesem Intervall noch geringer und liegt unter $\pm 0{,}1\,\%$.

Zur Kompensation der Horizontalkomponente des Erdfeldes, dessen Größe und Richtung mit einer Tangentenbussole bestimmt wurde, trägt die Fensterspule eine einlagige Wicklung.

Die Messung der übrigen magnetischen Größen: Sättigungsmagnetisierung und Anfangssuszeptibilität, sowie die Aufnahme der normalen Hysteresisschleifen erfolgten in einer 14lagigen Magnetisierungsspule, deren Konstante 232,2 Gauß/Amp. betrug.

Der ballistische Entmagnetisierungsfaktor N zur Bestimmung der Scherung ließ sich nach einer graphischen Methode in guter Annäherung angeben, nachdem seine experimentelle Bestimmung mit Hilfe von Tangentialspulen wegen der geringen Empfindlichkeit des zur Verfügung stehenden Spiegelgalvanometers fehlschlug.

Nach Dussler[1]) ist der Entmagnetisierungsfaktor N von der Suszeptibilität K abhängig. Er wird mit abnahmendem K kleiner und erreicht den Grenzwert $N_{\min} = 2\,\pi\,p^2$ (p = Dimensionsverhältnis). Für die hier untersuchten Stäbe ($l = 50$ cm, $d = 1$ cm) ergibt sich für $N_{\min} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$.

Mit wachsendem K steigt auch N und erreicht ein Maximum, welches je nach dem Material um den Wert $14 \cdot 10^{-3}$ schwankt.

Zunächst wurde für die betreffende Probe die „scheinbare Suszeptibilität" $K^1 = J/H'$ berechnet,

$$J = \text{Magnetisierungsintensität},$$
$$H' = \text{äußere Feldstärke},$$

für ihre Minimum bzw. Maximum die beiden Endwerte $N_{\min}$ und $N_{\max}$ eingesetzt und die Kurve $N = f(K)$ zwischen diesen beiden Endwerten durch eine Gerade ersetzt. Aus ihr läßt sich für jede scheinbare Suszeptibilität der Entmagnetisierungsfaktor entnehmen.

Dies Verfahren erscheint etwas roh, kommt aber einer richtigen Scherung bedeutend näher als die zumeist übliche Methode, mit einem bis zu hohen Induktionen konstanten Entmagnetisierungsfaktor zu rechnen.

D. Versuchsanordnung. Alles Wesentliche über den Aufbau der Sender, die Einstellung des Ziehbereiches und die Vorsichtsmaßregeln gegen

[1]) E. Dussler, Ann. d. Phys. **86**, 66, 1928.

Störungen findet sich in der bereits zitierten Dissertation von G. Dietsch[1]). Dasselbe gilt auch für die hier verwendete Anordnung, so daß sich ein Eingehen auf die Hochfrequenzapparatur erübrigt.

Der zu untersuchende Stab S befand sich koaxial in der Fensterspule, wie es aus Fig. 3 hervorgeht. Die Länge der Spule betrug 23 cm, ihre Schlitzbreite, also der Abstand der beiden Messingflansche F_1 und F_2 3 cm.

Zum Vermeiden störender Temperatureinflüsse, hervorgerufen durch die Joulesche Wärme in der Magnetisierungsspule, die bei der hohen Empfindlichkeit den Magnetostriktionseffekt vollkommen überdecken würden, waren besondere Maßnahmen zu treffen.

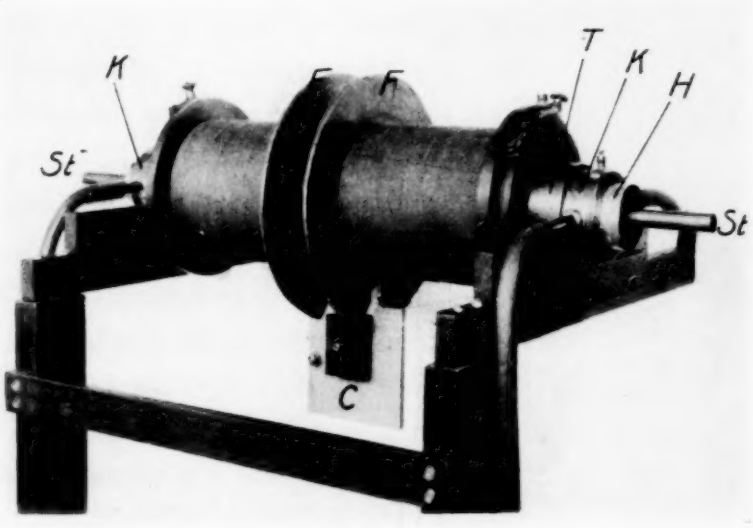


Fig. 3. Fensterspule.

Den Stab umschloß eine Messingröhre H, deren Außenseite zur Wärmereflexion mit Silberfolie beklebt war und gleichzeitig als Träger für die beiden doppelwandigen Kühlmäntel K diente.

Das einem großen, im Zimmer aufgestellten Gefäß entnommene Wasser wurde von einer Kreiselpumpe durch den inneren Kühlzylinder gedrückt und strömte im Außenzylinder ab. Die Kühlmäntel wurden in den Spulenzylinder T eingeschoben, auf dem sich auch die Erdfeldkompensationswicklung befand. Die Abmessungen aller dieser Teile waren so gewählt, daß sich zwischen jedem ein Luftzwischenraum befand. Sämtliche Metallteile wurden geerdet.

In der Messingröhre H befanden sich zwei Ringlager, welche den Probestab trugen.

[1]) G. Dietsch, ZS. f. techn. Phys. **12**, 380, 1931.

Ihre Bohrungen mußten so genau geschliffen sein, daß einerseits sich die Longitudinalmagnetostriktion ungehindert auswirken konnte, andererseits keine Bewegung des Stabes und damit des Meßkondensators C nach Einschalten des Feldes eintreten konnte. Der Abstand zwischen den beiden Lagern betrug 2,5 cm. Die Biegungsbeanspruchung des Stabes durch das Gewicht (125 g) des aufgesetzten Kondensators war also vollkommen zu vernachlässigen.

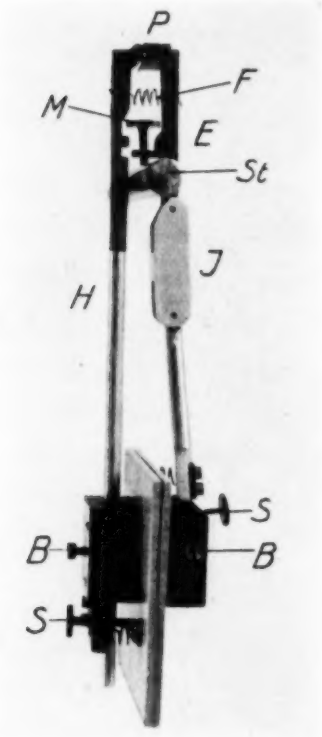


Fig. 4. Meßkondensator.

Nach mannigfaltigen Konstruktionen entwickelte sich für den Meßkondensator eine Form, wie sie in Fig. 4 zu sehen ist.

Das Meßgerät wurde auf den Probestab St aufgesetzt. Der Drehpunkt P der beiden Fühlhebel H war als Schneidenlager ausgebildet.

Um Gewicht zu sparen, wurden die Hebel teilweise aus Aluminium hergestellt. Sie verliefen nicht parallel, sondern das auf der Abbildung rechte Teilstück E bildete mit dem linken Hebel H einen Winkel von einigen Minuten. Dadurch war es möglich, nach einer Grobeinstellung durch Drehen der Mikrometerschraube M den Plattenabstand unter dem Meßmikroskop auf den gewünschten Betrag einzuregulieren. Das Zwischenstück J, ebenfalls aus Aluminium, ermöglichte eine Parallelstellung der Platten für jeden Abstand.

Der Feineinstellung auf Parallelität dienten die beiden unteren Mikrometerschrauben S, mit deren Hilfe die Kondensatorplatten um zwei aufeinander senkrecht stehende Drehachsen schwenkbar waren. Nach beendeter Einstellung wurden die Platten mit den Hebeln durch Fixierschrauben B fest verbunden.

Die quadratischen Aluminiumplatten waren von der Firma Zeiss plan geschliffen. Das zur Messung des Plattenabstandes und zur Beobachtung bei der Paralleleinstellung benutzte Mikroskop besaß einen vertikal verschiebbaren Tubus[1]).

Der Meßempfindlichkeit dieser Methode ist in der Hauptsache, abgesehen von thermischen Effekten, durch die Forderung nach einer erschütterungsfreien Aufstellung eine Grenze gesetzt.

---

[1]) Das Meßmikroskop wurde von Herrn Dr. Kessler, dem ich an dieser Stelle meinen Dank ausspreche, bei der Firma Zeiss für diese Versuche angefertigt und zur Verfügung gestellt.

Um das bereits berechnete Optimum der Empfindlichkeit zu erreichen, waren umfangreiche und zeitraubende Vorversuche notwendig.

Die Lagerung des Spulengestells auf dicke Schwammgummiplatten oder auf aufgepumpte Autoreifen erwies sich als unzureichend. Ebensowenig konnte eine etwas abgeänderte Aufhängung nach Julius befriedigen. Schließlich führte folgende Anordnung zum Erfolg.

Die Fensterspule wurde in ein Hartholzgestell G (Fig. 5) eingesetzt, welches an zahlreichen, etwa 1 m langen Gummischnüren in einem stabilen Holzbockgerüst aufgehängt war. Durch Belastung mit Bleiplatten B, die ein Gesamtgewicht von 40 kg hatten, wurden die Gummischnüre bis zur Elastizitätsgrenze gespannt. Seitliche Schwankungen ließen sich durch drei diametral - gegenüberliegende Schwammgummidämpfer (in der Abbildung weggenommen) beseitigen. Eine ähnliche Aufhängung an Spiralfedern ist von G. Joos[1]) angegeben.

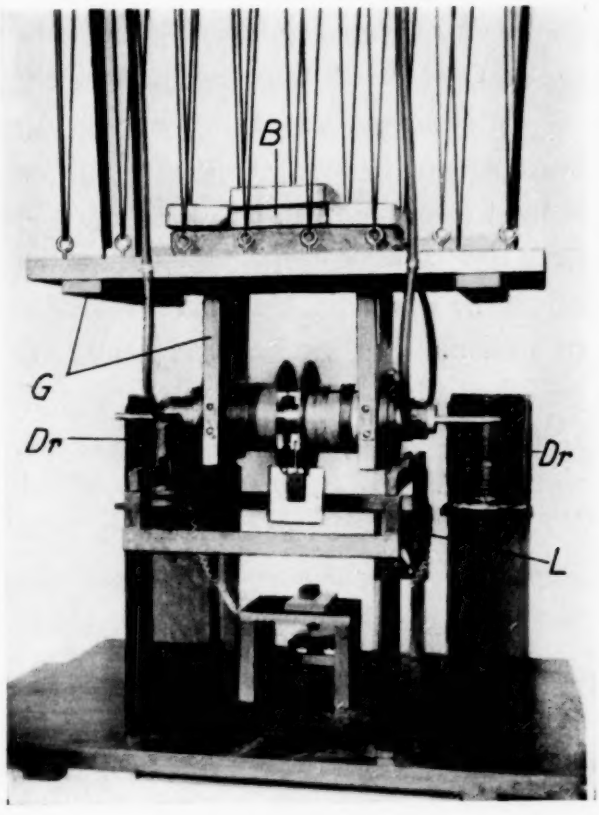


Fig. 5. Versuchsanordnung.

Die Zuführungsdrähte des Kondensators tauchten in Quecksilbernäpfe, welche auf Gummipolster ruhten. Von dort führten Leitungen durch ein Seitenfenster L zum abgeschirmten Sender. Die Schläuche für das Kühlwasser hingen im oberen Teil des Bockgerüstes in Gummischnüren.

Unvermeidlich waren kleine Schwankungen der Spule, die durch das Strömen des Kühlwassers hervorgerufen wurden. Für den kurzen Augenblick, der für das Einstellen des Ziehbereiches notwendig war, mußte die Wasserpumpe abgeschaltet werden.

Zur Beseitigung dieser Störung war bei den Vorversuchen zu der letzten Anordnung nur der Probestab aufgehängt. Zwischen ihm und der Spule bestand keine mechanische Verbindung. Nach Einschalten des Feldes

[1]) G. Joos, Ann. d. Phys. **7**, 385, 1930.

führte jedoch der Stab eine ruckartige Bewegung aus. Der Überlagerungston wurde unrein. Auch das Anbringen einer Öldämpfung an den Stabenden brachte keine Abhilfe. So wurde obige Anordnung bevorzugt und der kleine Übelstand, die Kühlung auf einen Moment zu unterbrechen, in Kauf genommen.

Zum Fernhalten von Hochfrequenzstörungen lagen in den Zuleitungen zur Erdfeldkompensation große Luftdrosseln *Dr*.

Selbst bei einem sehr kleinen Plattenabstand (hohe Empfindlichkeit) war es bei dieser Aufhängung möglich, auch am Tage, wo die Gebäudeerschütterungen durch die Maschinen besonders stark auftraten, zu arbeiten. Die Endmessungen wurden wegen der Beeinflussung der Überlagerung durch die starken Institutssender in der Nacht vorgenommen.

E. Fehlerquellen. Die Genauigkeit der Messungen wird im wesentlichen begrenzt durch den Fehler bei der Messung des Plattenabstandes a, der in Formel (I) quadratisch eingeht. Außer dem Ablesefehler wird der Wert für a durch eine geringe Abweichung der Plattenflächen von der Parallelität gefälscht, da es unmöglich ist, diese unter dem Mikroskop exakt parallel zu stellen.

Vorteilhaft wird man folgendermaßen verfahren: Längs der beiden vertikalen Plattenkanten ist in gleichen Intervallen der jeweilige Abstand zu messen. Auf Grund dieser zwei Meßreihen lassen sich noch rechnerisch die Abstände längs der vertikalen Mittellinie der Platten bestimmen.

Der Mittelwert aus den Quadraten sämtlicher Werte tritt an Stelle von a^2 in die Formel (I).

Zur Kontrolle wird die Auswertung auch nach Formel (II) durchgeführt. Die Kapazität C des Meßkondensators läßt sich mit einer Kapazitätsmeßbrücke bestimmen. Die letzte Methode verdient vor allem bei kleinen Plattenabständen den Vorzug, da Interferenzerscheinungen die optische Messung erschweren.

Rechnet man mit einem Fehler von 3% bei einer Einzelmessung, so folgt durch Differenzieren der Gleichung (I) nach a, daß dieser Fehler in (I) doppelt eingeht, also 6% betragen kann.

Er läßt sich jedoch durch Messungen bei verschiedenen großen Abständen bedeutend reduzieren und liegt erfahrungsgemäß bei $\pm$ 2%.

Alle anderen Größen, auch der Betrag der Kompensation, sind auf Bruchteile eines Prozentes bekannt.

Wegen der Abhängigkeit der Magnetostriktion von mechanischer Beanspruchung ist der von den beiden Fühlhebeln auf die Stabwandung ausgeübte Meßdruck möglichst gering zu halten. Bei kleiner Federspannung

und geeignet großer Auflagerfläche beträgt er einige Gramm pro Quadratmillimeter. Die Werte werden praktisch nicht beeinflußt.

Unvermeidlich ist ein geringer Nullpunktsgang, der hauptsächlich durch thermische Einflüsse bedingt wird. Bei den gewöhnlichen Magnetostriktionsmessungen von einer Meßdauer von 10 Sekunden läßt sich der an und für sich unbedeutende Fehler durch ein geeignetes Meßschema [1]) eliminieren, während die Magnetostriktionshysteresiswerte einer Korrektion bedürfen. Die Meßzeit für das Durchlaufen einer vollständigen Schleife wird mit der Stoppuhr bestimmt, ebenfalls unter der gleichen Bedingung der Nullpunktsgang, aus dem sich für jeden Wert die Korrektion ergibt.

Eine wertvolle Kontrolle für eine richtige Korrektion bietet der Kurvenverlauf in den Diagrammen selbst. Zugehörige Wertepaare auf beiden Schleifenhälften müssen übereinstimmen.

Die Abszissenwerte der Kurven, also äußeres Feld H' und Magnetisierungsintensität J lassen sich mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}2\,\%$ angeben. Dagegen betragen die Abweichungen von der wahren Feldstärke H in den normalen Hysteresisschleifen einige Prozent. Der Grund ist in der im Abschnitt C beschriebenen Näherungsmethode zu suchen.

F. Meßergebnisse. Für den Verlauf der Magnetostriktion ist allein die Magnetisierungsintensität J maßgebend. In allen Diagrammen wird deshalb die relative Durchmesseränderung $\frac{\Delta d}{d} = \nu$ als Funktion von J wiedergegeben. Außerdem sind die Magnetostriktionswerte durch die in früheren Arbeiten übliche Abhängigkeit vom äußeren Feld H dargestellt.

Vor jeder Messung wurde die Probe entmagnetisiert und durch eine zehnmalige Umkehrung des Feldes akkommodiert, um Fehler infolge der magnetischen Nachwirkung bei stufenweiser Änderung des Feldes zu vermeiden.

Die Werte der normalen Hysteresisschleife sind in den Diagrammen als Funktion des wahren sowie des äußeren Feldes gezeichnet. Die letzte Kurve ermöglicht einen Vergleich mit der Magnetostriktionshysteresis, die in Abhängigkeit vom äußeren Feld dargestellt wird.

a) Nickel. Bei allen Magnetostriktionsmessungen hat das Nickel das meiste Interesse gefunden, dessen Dimensionsänderung von sämtlichen Ferromagnetika am größten ist. Wegen seiner geringen kristallographischen Anisotropie sind auch die Messungen an polykristallinen Proben ein wertvoller Beitrag zur Bestätigung der Beckerschen Theorie.

[1]) G. Dietsch, ZS. f. techn. Phys. **12**, 382, 1931.

Es wurde zunächst ein von Heraeus, Hanau, gelieferter vakuumgeschmolzener Elektrolyt-Nickelstab untersucht, der 0,5 bis 1% Mangan-Verunreinigung enthielt. Der Stab war bei 800° geglüht und langsam an der Luft abgekühlt.

Seine Abmessungen und seine magnetischen Daten finden sich in der folgenden Tabelle, welche auch die entsprechenden Werte für Kobalt und Eisen enthält.

	Nickel	Kobalt	Eisen
Länge	50 cm	50 cm	50 cm
Durchmesser	1 „	1 „	1 „
Sättigungsmagnetisierung .	513 CGS	1300 CGS (extrapoliert)	1720 CGS
Koerzitivkraft Hc	1,4 Oerstedt	10 Oerstedt	0,38 Oerstedt
Anfangssuszeptibilität . .	19,6	6,93	16,4

Für Elektrolyt-Nickel ergibt sich aus der Fig. 6 eine Sättigungsmagnetostriktion von $21{,}3 \cdot 10^{-6}$ bei einer Sättigungsmagnetisierung von 513 CGS. Masiyama[1]) findet für $\nu_\infty = 19{,}1 \cdot 10^{-6}$.

Die Darstellung von ν als Funktion von H (Fig. 6a, Kurve a) zeigt den typischen Verlauf mit einer maximalen Steilheit bei kleinen Feldern und den Übergang zur Sättigung bei 120 Oerstedt.

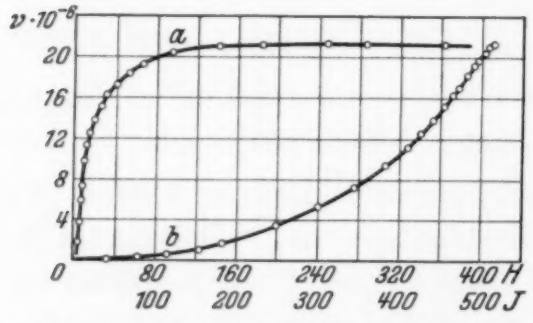


Fig. 6a. Magnetostriktion bei Elektrolyt-Nickel. *a* als Funktion von *H*. *b* als Funktion von *I*.

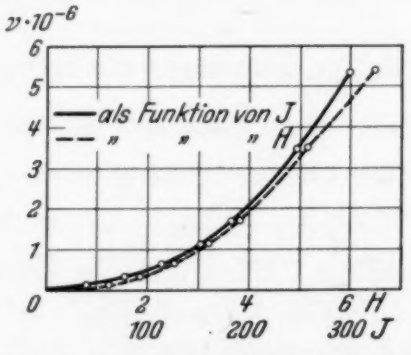


Fig. 6b. Magnetostriktion bei Elektrolyt-Nickel; kleine Felder und kleine Magnetisierungsintensitäten.

In Fig. 6b ist der Anstieg der Kurve bei kleinen Magnetisierungsintensitäten gezeichnet. Die Auswertung der Kurven ergibt keine einfache quadratische Abhängigkeit zwischen ν und J.

Über Hysteresis beim Quereffekt, die vom Standpunkt der Theorie aus ein großes Interesse beanspruchen dürfte, ist noch nichts bekannt geworden. Sie wurde in dieser Arbeit eingehend untersucht, und dabei traten teilweise ganz neuartige Effekte auf.

[1]) Y. Mashiyama, Rep. Sendai 1931, S. 574.

Vorher soll auf die wenigen, für die Longitudinalmagnetostriktionshysteresis des Nickels vorliegenden Arbeiten eingegangen werden.

Dietsch hat zuerst genaue Angaben über den Schleifencharakter gemacht. Während vorher nur eine negative Striktion gefunden worden war, konnte er etwa zwischen der Remanenz und der Koerzitivkraft positive Werte feststellen, dagegen war eine Magnetostriktionsremanenz bei dem von ihm untersuchten weichen Material nicht mehr meßbar. In einer späteren Arbeit hat Williams[1]) die Existenz der positiven Werte bestätigen können.

A. Schulze[2]) findet im Gegensatz dazu bei drei Nickelproben verschiedener thermischer Vorbehandlung eine Remanenz, welche bei der hartgezogenen Probe mit großer Koerzitivkraft etwa $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ beträgt. Positive Werte waren nicht festzustellen.

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit erschien eine vorläufige Mitteilung von F. Lichtenberger[3]) über Hysteresis beim Longitudinaleffekt. Er findet bei hartem Nickel sowohl eine Remanenz wie positive Werte und deutet auf Grund dieses einen Ergebnisses die früheren Messungen als durch Versuchsfehler gefälscht.

Der von Dietsch entdeckte Vorzeichenwechsel wurde von Kersten[4]) theoretisch begründet. Eine Remanenz längs der Hysteresisschleife ist bestimmt zu erwarten, während die positiven Werte auch fehlen können, da die Bedingung, daß in der zum äußeren Feld senkrechten Ebene die Komponenten der J-Vektoren bei bestimmten Feldern größer sind als im unmagnetischen Bezugszustand, nicht immer erfüllt ist.

Der Gang der Magnetostriktionsschleifenmessung für die Untersuchungen des Quereffektes war folgender. Nach zweimaligem sorgfältigen Entmagnetisieren wurde die Feldstärke, bei kleinen Werten beginnend, sukzessiv variiert und die dazugehörigen Striktionsänderungen gemessen. In Fig. 7 sind die Striktionen über J wiedergegeben. Es folgt daraus das schon von Schulze beim Längseffekt festgestellte Ergebnis, daß bei $J = 0$ (Punkt A) eine Remanenz bestehen bleibt. Der Betrag der Striktion, welcher der wahren Remanenz (Fig. 7, Punkt B) entspricht, ist um ein Vielfaches größer.

Zeichnet man die Striktionen in Abhängigkeit vom äußeren Feld (strichlierte Kurve), so ergibt sich eine Magnetostriktionsremanenz von $0{,}51 \cdot 10^{-6}$, also 2,4% des Sättigungswertes. Dem steht eine scheinbare

[1]) E. H. Williams, Phys. Rev. **15**, 251, 1932.
[2]) A. Schulze, Ann. d. Phys. **11**, 937, 1931.
[3]) F. Lichtenberger, ZS. f. Phys. **77**, 395, 1932.
[4]) M. Kersten, ebenda **72**, 500, 1931.

Remanenz J von 75 CGS-Einheiten, mithin 14,6 % der Sättigungsmagnetisierung gegenüber (Fig. 8, strichlierte Hysteresisschleife).

Aus allen diesen Ergebnissen geht eindeutig hervor, daß zwischen Magnetisierungs- und Magnetostriktionshysteresis kein einfacher Zusammenhang besteht.

Von derselben Probe ließ sich auch die Magnetostriktionsremanenz direkt messen. Nach dem Entmagnetisieren wurde ein Feld von 30 Oerstedt für einen kurzen Augenblick eingeschaltet. Als Mittelwert von 12 Messungen ergab sich ein Remanenzbetrag von $0{,}50 \cdot 10^{-6}$. Die geringe Abweichung von dem aus der Schleifenmessung gewonnenem Wert von $0{,}51 \cdot 10^{-6}$ liegt innerhalb der Fehlergrenze.

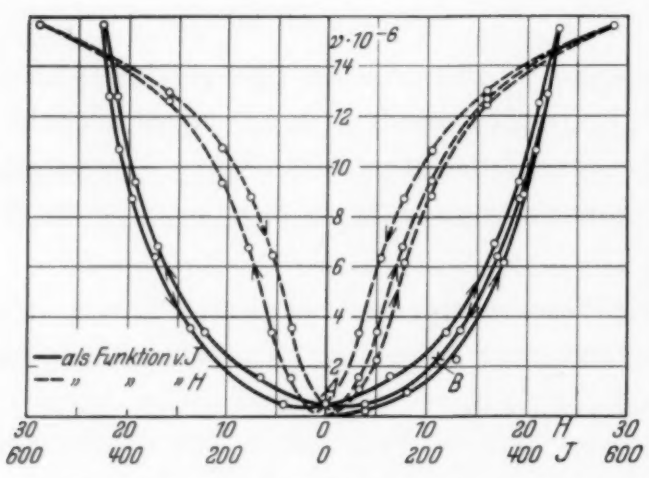


Fig. 7. Elektrolyt-Nickel; Magnetostriktionshysteresisschleife.

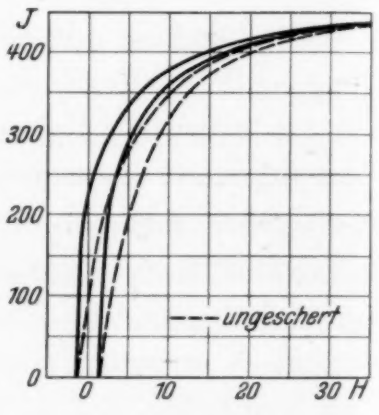


Fig. 8. Elektrolyt-Nickel; Magnetisierungskurve.

Ein Vorzeichenwechsel tritt nicht auf. Die Kurve erreicht beiderseits ein Minimum etwa bei der halben Koerzitivkraft (Fig. 7).

Aus den bis heute vorliegenden Arbeiten läßt sich schließen, daß die Größe der Remanenz und die Existenz der positiven Werte durch eine Materialeigenschaft bedingt wird. Die Ansicht wird durch das Resultat beim Quereffekt bestätigt.

Das Ergebnis Lichtenbergers, der seine Messung an hartem Material vornahm, hat deshalb nicht für jedes Nickel Gültigkeit, so daß sich sein Vergleich mit den früheren Arbeiten erübrigt.

Wir wollen, um die Gültigkeit der Theorie zu prüfen, für das hier untersuchte Nickel die Sättigungsmagnetostriktion vorausberechnen und mit dem experimentell bestimmten Wert vergleichen.

Becker hat, ausgehend von der Weiss-Heissenbergschen Theorie des Ferromagnetismus, diese auf die Magnetostriktion erweitert.

Für Nickel findet er zwischen Magnetostriktion und Magnetisierung unter Zug die Beziehung

$$\varkappa = \frac{J_\infty^2}{3\lambda_z \cdot Z}$$

(Z = Zugspannung parallel zum Feld, λ_z = Longitudinalmagnetostriktion, $\varkappa$ = Suszeptibilität). Dabei wurde die vereinfachende Annahme gemacht, daß Nickel magnetisch isotrop ist und nach allen Achsenrichtungen die gleiche negative Längenänderung aufweist.

Die Konstante $\varkappa \cdot Z = C$ wurde von ihm empirisch gefunden. Sie gilt für jede Probe, da bei starkem Zug (unter diesen Bedingungen wurde C bestimmt) die durch thermische oder mechanische Vorbehandlung bedingten magnetischen Unterschiede verschwinden.

Obige Formel soll zur Berechnung von ν_∞ benutzt werden.

Wegen der sehr geringen Volumenänderung kann man $\nu_\infty = \frac{\lambda_z \infty}{2}$ setzen. Mit $J_\infty = 513$ und $C = 20{,}5 \cdot 0{,}98 \cdot 10^8$ dyn/cm² folgt für $\nu_\infty = \frac{J_\infty^2}{6\varkappa \cdot Z} = 21{,}8 \cdot 10^{-6}$; ein Wert, der mit der experimentell gemessenen Sättigungsmagnetostriktion von $21{,}3 \cdot 10^{-6}$ gut übereinstimmt.

b) Kobalt. Als zweites Ferromagnetikum wurde Kobalt untersucht, über dessen Verhalten bei kleinen und mittleren Feldern bisher noch keine Ergebnisse vorlagen.

Von Heraeus waren aus einer Sonderschmelze zwei Stäbe im Achtkantprofil hergestellt worden. Sie wurden auf rundes Profil abgedreht, schlußgeglüht und langsam abgekühlt.

Die magnetischen Daten sind in der Tabelle auf S. 334 angegeben.

Die ν-Kurve, deren Anstieg bei kleinen Feldern Fig. 9 zeigt, ähnelt in ihrem Verlauf der Nickelmagnetostriktion. Die Änderungen sind positiv und erreichen ein Maximum von $8{,}1 \cdot 10^{-6}$, um dann langsam wieder abzufallen (Fig. 10).

Bei der Hysteresis (Fig. 11) fällt die entsprechend einer hohen Koerzitivkraft (Fig. 12) große Hysteresisfläche auf. Die Remanenz bei $H = 0$ beträgt $1{,}37 \cdot 10^{-7}$ und stimmt mit der direkt gemessenen gut überein.

Wählen wir wieder als Abszisse die Magnetisierungsintensität J, so wird das Bild der Schleife vollständig verändert. Der absteigende Ast liegt unter der Kommutierungskurve und scheint (strichlierter Teil) negative Werte zu durchlaufen. In der anderen Darstellungsform, welche die Striktionen als Funktion von H wiedergibt, wird dieser Vorzeichensprung nicht so augenscheinlich.

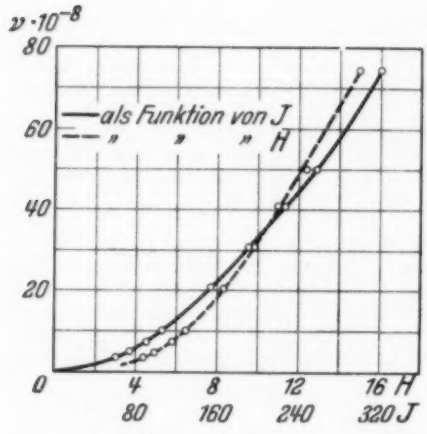


Fig. 9. Magnetostriktion bei Kobalt; kleine Felder und kleine Magnetisierungsintensitäten.

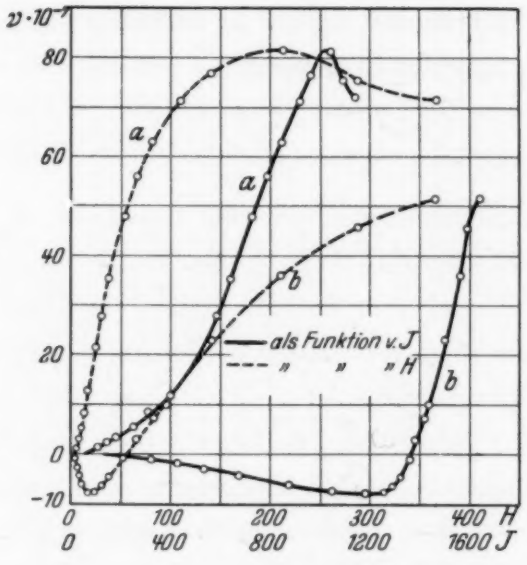


Fig. 10. Magnetostriktion. *a* bei Kobalt. *b* bei Elektrolyt-Eisen.

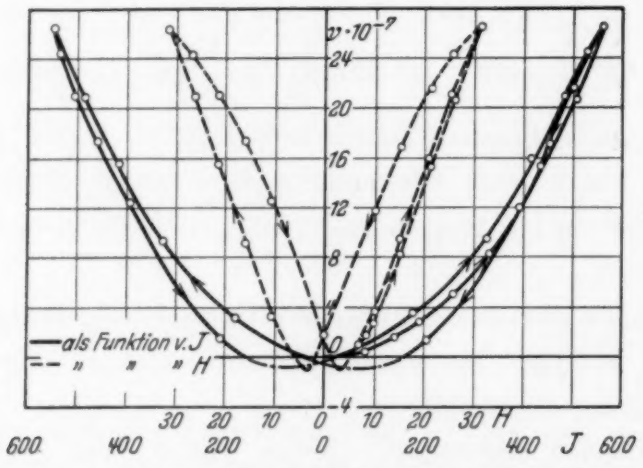


Fig. 11. Kobalt; Magnetostriktionshysteresisschleife.

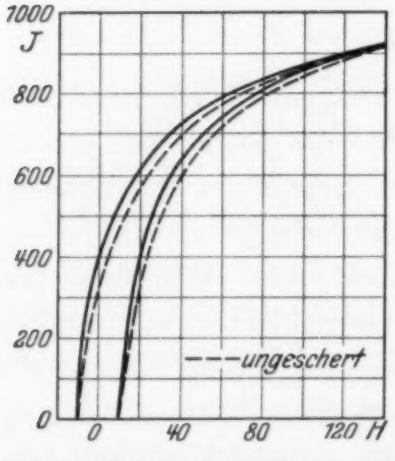


Fig. 12. Kobalt; Magnetisierungskurve.

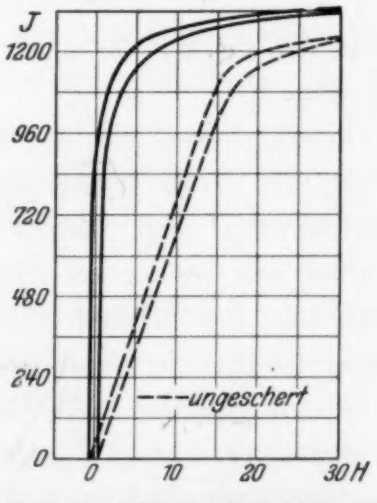


Fig. 13. Elektrolyt-Eisen; Magnetisierungskurve.

Leider war mit Rücksicht auf die thermischen Effekte, welche eine schnelle Meßzeit notwendig machten, die Anzahl der Werte für jeden Schleifenteil begrenzt. Die Kurve läßt sich im Bereich kleiner Magnetisierungsintensitäten nicht eindeutig zeichnen[1]).

Schulze hat bei der Longitudinalmagnetostriktion eine Kobalthysteresis festgestellt. Die Abhängigkeit von J wurde (auch beim Longitudinaleffekt) noch nicht gemessen.

c) Eisen. Als letztes Material kam Elektrolyteisen von denselben Abmessungen zur Untersuchung.

Über den Quereffekt von polykristallinem Eisen war bisher noch nichts bekannt.

Die Probe von Heraeus enthielt nur Spuren von Verunreinigungen. Sie wurde bei 800° geglüht und langsam an der Luft abgekühlt.

Die Werte für die Hysteresisschleife (Fig. 13) stammen aus einer Tabelle (Critical Tables Bd. 6, S. 378), welche für Heraeus-Elektrolyteisen desselben Reinheitsgrades und derselben thermischen Vorbehandlung gilt.

Die ν-Kurve dieser Eisenprobe verläuft genau so, selbstverständlich mit umgekehrten Vorzeichen, wie die bekannten Längsmagnetostriktionen. Der Villarische Punkt liegt bei einer Magnetisierungsintensität von 1370 (Fig. 10).

Die Magnetostriktionshysteresis zeigt ein vollkommen abweichendes Verhalten von den Schleifen des Nickels und Kobalts. Es treten dabei verschiedene unerwartete Effekte auf, die bisher auch bei der Hysteresis der Longitudinalmagnetostriktion, wie sie W. N. Bond[2]) bei Walzeisen gemessen hat, noch nicht gefunden wurden.

In Fig. 14 sind die Verhältnisse im Bereich einer Magnetisierungsintensität von 0 bis 1200 CGS, also noch vor dem Villarischen Punkt, wiedergegeben.

Im Gegensatz zur Kommutierungskurve (*a*) weist die Nullkurve der Magnetostriktion (*b*), die durch stufenweise Änderung von J nach vorhergehender Entmagnetisierung erhalten wird, anfangs positive Werte auf.

Bei $J = 1000$ schneidet sie im steilen Anstieg die Abszisse („zweiter Villarischer Punkt") und geht später in die normale Kurve über. Wir haben es hier mit einem stets irreversiblen Prozeß zu tun, der in diesem Verlauf nur nach sehr sorgfältigem Entmagnetisieren festzustellen ist. Bei abnehmendem

---

[1]) Die Erscheinungen in diesem Bereich sollen mit einem abgeänderten Meßverfahren noch näher untersucht werden. Über die Versuchsanordnung hierzu wird demnächst berichtet.

[2]) W. N. Bond, Proc. Phys. Soc. 1931, S. 569.

J fällt auch die ν-Kurve langsam (c), schneidet bei $J = 480$ wieder die Abszisse und erreicht ein negatives Minimum. Bei wachsender negativer Magnetisierungsintensität tritt ebenfalls wieder ein Vorzeichenwechsel auf. Im übrigen verläuft die Schleife dann vollkommen spiegelbildlich zur Ordinate. Ihr letzter Teil (d) schmiegt sich wieder der Nullkurve an.

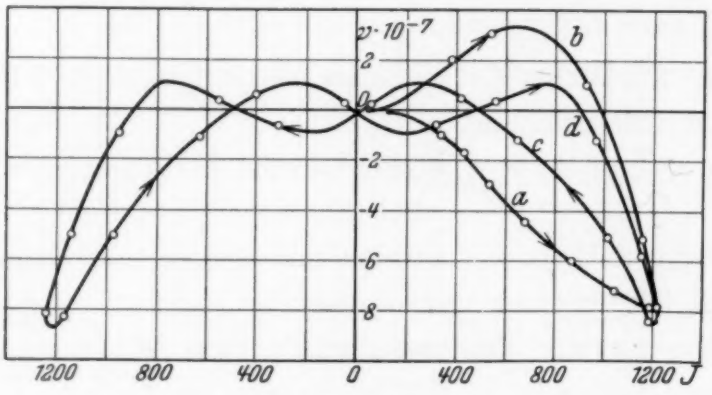


Fig. 14.

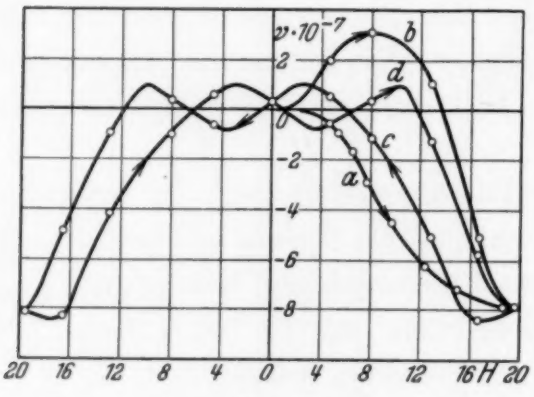


Fig. 15.

Fig. 14 und 15. Elektrolyt-Eisen; Magnetostriktionshysteresisschleife.

Das gleiche Bild bietet die Fig. 15, welche die Werte über H wiedergibt.

Eine Deutung dieser Effekte ist bei polykristallinem Material schwierig. Wahrscheinlich werden sie dadurch bedingt, daß die Hysteresis in den einzelnen Achsenrichtungen der Eisenkristallite nach Vorzeichen und Größe starke Unterschiede aufweisen.

Eine Klärung ist nur durch Messung an Einkristallen möglich.

G. Zusammenfassung. Es wird erstmalig eine Meßmethode nach dem Überlagerungsverfahren beschrieben, welche es gestattet, den bisher wenig behandelten Quereffekt (Durchmesseränderung longitudinal magnetisierter polykristalliner Proben) der Magnetostriktion auch bei kleinen Feldern zu messen.

Untersucht werden Nickel, Eisen und Kobalt. Bei Nickel ergibt die gemessene Sättigungsmagnetostriktion eine sehr gute Übereinstimmung mit dem aus der Beckerschen Theorie berechneten Wert.

Alle drei Ferromagnetika zeigen eine teilweise starke Magnetostriktionhysteresis, die mit der normalen Hysteresis in keinem einfachen Zusammenhang steht.

Bei weichem Nickel findet sich längs der Hysteresisschleife eine geringe Remanenz. Ein Vorzeichenwechsel in der Magnetostriktion war nicht festzustellen.

Bei Eisen wechselt die Magnetostriktionsnullkurve, im Gegensatz zur Kommutierungskurve, vor dem Erreichen des normalen Villarischen Punktes ihr Vorzeichen. Im Verlauf der ganzen Hysteresisschleife tritt dieser Vorzeichenwechsel noch mehrmals auf.

Die hier beschriebene Meßmethode ist für die Messung an Einkristallen sehr geeignet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Technisch-physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Esau, für die Anregung zu dieser Arbeit und das dauernde und fördernde Interesse während der Ausführung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Herrn Dr. G. Dietsch bin ich für manchen wertvollen Rat zum Dank verpflichtet, ebenso der Heinrich Hertz-Gesellschaft, weil sie durch Bereitstellung von Mitteln die Ausführung der Arbeit ermöglicht hat.

[Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland).]

Dampfdruckbestimmungen von BaO, SrO, CaO und deren Mischungen aus Verdampfungsgeschwindigkeitsmessungen.

Von **A. Claassen** und **C. F. Veenemans** in Eindhoven.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1932.)

Die Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeiten von BaO, SrO und CaO ergab für die Dampfdrucke dieser Oxyde folgende Formeln im angeschriebenen Temperaturgebiet:

$$\text{BaO} \quad \log p \text{ (in mm Hg)} = -1{,}97\,\frac{10^4}{T} + 8{,}87 \quad (1200\text{—}1500^0\,K),$$

$$\text{SrO} \quad \log p = -3{,}07\,\frac{10^4}{T} + 13{,}12 \quad (1500\text{—}1650^0\,K),$$

$$\text{CaO} \quad \log p = -2{,}74\,\frac{10^4}{T} + 9{,}77 \quad (1600\text{—}1750^0\,K).$$

Messungen an Mischungen von BaO mit SrO und BaO mit CaO führten zur Annahme der vollständigen Mischbarkeit dieser Oxyde.

§ 1. Einleitung. Von den Erdalkalioxyden BaO, SrO und CaO sind nur für BaO Verdampfungsgeschwindigkeiten (V. G.) durch Messungen von Davisson und von Reerink [graphisch veröffentlicht von Zwikker[1])] bekannt geworden. Aus einer vorläufigen Messung von Davisson hat Arnold[2]) eine Formel für die V. G. des BaO abgeleitet:

$$m = 4{,}6 \cdot 10^8\, T^{-1/2}\, e^{-\frac{46\,000}{T}},$$

worin m die V. G. in $g \cdot cm^{-2}\, sec^{-1}$ und T die absolute Temperatur bedeuten. Die von Zwikker (l. c.) gegebene Graphik ist hiermit in ziemlich guter Übereinstimmung.

Spätere[3]) Messungen von Davisson ergaben einen beträchtlich kleineren Wert für die V. G. des BaO[4]). In der vorliegenden Arbeit wird

---

[1]) C. Zwikker, Physica **8**, 241, 1928.

[2]) H. D. Arnold, Phys. Rev. **16**, 70, 1920.

[3]) Nach einer brieflichen Mitteilung von Herrn J. A. Becker.

[4]) J. A. Becker, Phys. Rev. **34**, 1323, 1929 (Fig. 4). Vgl. auch S. Dushman, Rev. Mod. Phys. **2**, 438, 1930, wo diese späteren Messungen von Davisson mit der oben erwähnten Formel von Arnold verbunden werden.

über die Resultate der Messung der V. G. von BaO, SrO, CaO und deren Mischungen berichtet.

§ 2. Beschreibung der Messungen. Der Apparat, mit dem die V. G. bestimmt wurden, wurde im Prinzip von Prof. Dr. G. Holst angegeben und bestand aus einem an einer Seite geschlossenen Rohr *A* (Fig. 1) aus Pyrexglas mit geschliffenem Flansch, worin sich ein ebenfalls an einer Seite geschlossenes Quarzrohr *B* befand, das mit seinem Flansch auf dem Flansch des Rohres *A* ruhte.

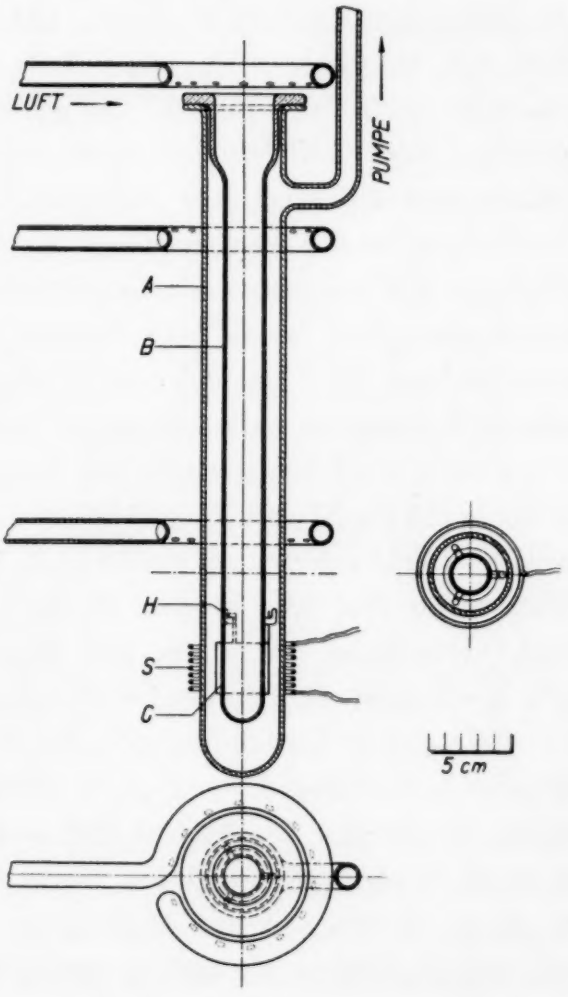


Fig. 1.

B war mit drei Quarzhaken *H* zur Aufhängung eines Platinzylinders *C* versehen. Der Raum zwischen den Röhren *A* und *B* war über einer mit flüssigem Sauerstoff gekühlten Gasfalle mit der Diffusionspumpe verbunden. Um *A* befand sich eine zylinderförmige Spule *S* von derselben Höhe wie *C*, durch welche zur Erhitzung von *C* ein Hochfrequenzstrom geschickt werden konnte. Die Innenseite von *C* war mit dem Erdalkalioxyd bedeckt, dessen Dampf auf dem von innen mit flüssigem Sauerstoff gekühlten Quarzrohr *B* (Außendurchmesser 2,5 cm) kondensierte. Nach Ablauf des Versuchs wurde die Menge des Kondensats bestimmt. Aus dieser Menge, der Dauer der Verdampfung und der Größe der verdampfenden Oberfläche konnte die V. G. bei jeder gewünschten pyrometrisch bestimmten Temperatur ermittelt werden.

A war von zwei kreisförmigen, mit Löchern versehenen Glasröhren umgeben, durch welche zur Kühlung Luft geblasen wurde. Ein gleiches Rohr befand sich über dem Flansch, um das Einfrieren des Vakuumfettes zu verhindern, da dies zu Undichtigkeiten Anlaß geben konnte.

Der Platinzylinder war 3 cm hoch und hatte eine innere Oberfläche von 30 cm^2 (innerer Durchmesser 3,2 cm). Die Wanddicke betrug 200 μ. Die Innenseite wurde mit einer äthylalkoholischen Suspension von Erdalkalicarbonat bespritzt. Danach wurde der Zylinder in den Verdampfungsapparat gehängt und hochfrequent an der Pumpe auf eine Temperatur von 1360° K erhitzt, bis alles Carbonat sich in Oxyd umgewandelt hatte. Die Dicke der Oxydschicht betrug 100 bis 200 μ. Die Apparatur wurde jetzt mit trockener CO_2-freier Luft gefüllt und der Platinzylinder schnell in einen Vakuumexsikkator gestellt. Die Röhren *A* und *B* wurden gereinigt, der Platinzylinder wurde wieder so schnell wie möglich aufgehängt und die Apparatur evakuiert.

Die Dauer der Verdampfung war von der Verdampfungstemperatur abhängig und variierte zwischen 2,5 Minuten und 8 Stunden. Während der Verdampfung wurde das Vakuum mehrfach kontrolliert; es betrug etwa 10^{-5} mm Hg. Das auf dem Quarzrohr kondensierte Oxyd wurde mit warmer verdünnter Salzsäure gelöst und wie folgt bestimmt:

BaO. Die Lösung wurde zur Trockene eingedampft, der Rückstand in wenig (10 bis 20 cm^3) Wasser gelöst und kochend mit verdünnter H_2SO_4 gefällt. Der Niederschlag wurde nach einigen Stunden Absitzen auf dem Wasserbade (bei sehr kleinen Mengen nach 24 Stunden) abfiltriert und nach Veraschung des Filters und Abdampfen mit einer geringen Menge sehr verdünnter H_2SO_4 als $BaSO_4$ gewogen.

SrO. Da die Verdampfung des SrO bei höherer Temperatur und während längerer Zeit stattfand, so daß auch merkliche Mengen Platin überdampften, wurde die Lösung des SrO in HCl erst zur Trockene eingedampft, dann in wenig Wasser gelöst und das Platin mit H_2S gefällt. Das Filtrat wurde in einem Platintiegel mit H_2SO_4 zur Trockene eingedampft und nach schwachem Glühen als $SrSO_4$ gewogen. Die Abwesenheit des Pt ging immer aus der rein weißen Farbe des $SrSO_4$ hervor.

CaO. Wie beim SrO wurde das Pt mit H_2S entfernt, danach wurde eingedampft und der Rückstand entweder im Platintiegel direkt mit H_2SO_4 zu $CaSO_4$ geglüht, oder nach Lösen mit Oxalat in neutraler Lösung gefällt und der Niederschlag nach Abfiltration mit H_2SO_4 in $CaSO_4$ übergeführt.

Die Temperatur der verdampfenden Oberfläche wurde der Temperatur des Platinzylinders gleichgesetzt, da, wie erwähnt, die Dicke der Oxydschicht 100 bis 200 μ betrug. Die Temperatur des Platins wurde durch Pyrometrieren (zwischen den Windungen der Spule *S* hindurch) mittels eines Holborn-Kurlbaumschen Pyrometers bestimmt. Die Gleichmäßigkeit der Temperatur der Platinoberfläche war stark von der Stellung der Spule

abhängig; diese wurde daher so angeordnet, daß die Temperatur so gleichmäßig wie möglich war. Völlige Temperaturgleichheit wurde jedoch nicht erreicht, wahrscheinlich als Folge von Randeffekten. Mit dem Pyrometer wurde die mittlere Temperatur bestimmt; schätzungsweise war der Fehler in der Temperatur hierdurch nicht größer als 10°. Durch Regulierung des Hochfrequenzstroms war die Temperatur innerhalb weiter Grenzen zu variieren. Die gemessene Temperatur wurde wegen der Glasabsorption des Rohres *A* korrigiert. Bei den Versuchen mit BaO wurde die Temperatur während der Zeit der Messung mit Hilfe des Pyrometers konstant gehalten. Bei den Versuchen mit SrO und CaO war dies unmöglich; die V. G. dieser Oxyde sind nämlich so klein, daß während der Zeitdauer des Versuchs sich ein Platinbeschlag auf der Innenseite des Glasrohres *A* ausbildete, der das Pyrometrieren unmöglich machte. Die Temperatur wurde darum am Anfang der Messungen mit dem Pyrometer eingestellt und dann weiter so gut wie möglich durch Konstanthalten des Hochfrequenzstroms auf dem anfangs eingestellten Wert fixiert. Diese indirekte Methode war weniger genau als die Kontrolle mit dem Pyrometer, eine Tatsache, die auch aus der größeren Streuung der Messungen an CaO und SrO, verglichen mit denen beim BaO (Fig. 2), hervorgeht.

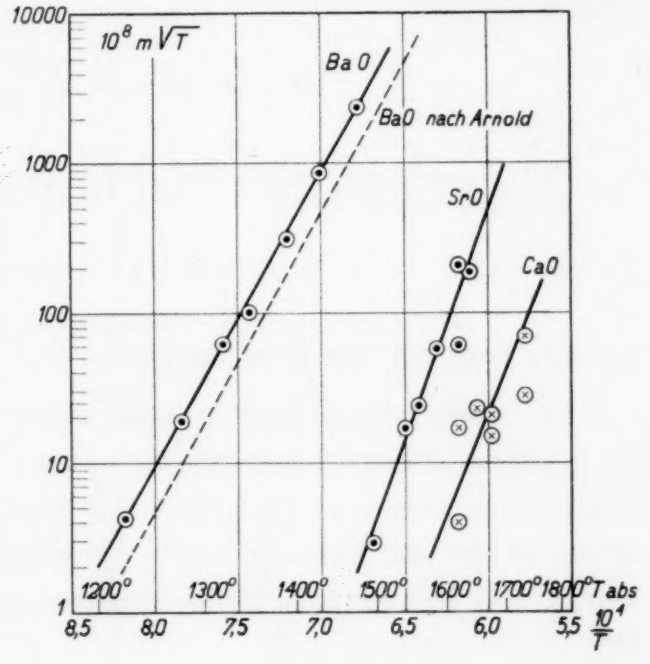


Fig. 2.

§ 3. Meßresultate. Die V. G. wurde aus der Zeitdauer der Verdampfung, aus der verdampfenden Oberfläche (30 cm²) und aus der übergedampften Menge Oxyd bestimmt. Diese letzte Menge muß mit einem Korrektionsfaktor multipliziert werden, um die wahre verdampfte Menge zu erhalten, da ja nur ein Teil der verdampfenden Moleküle auf dem Quarzrohr kondensiert, während der andere Teil wieder auf den Platinzylinder gelangt. Eine einfache Rechnung gibt für diesen Korrektionsfaktor den Wert 1,3, nämlich das Verhältnis der Durchmesser des Platinzylinders (3,2 cm) und des Quarzrohres (2,5 cm).

Nach Langmuir[1]) besteht eine lineare Beziehung zwischen $\log (m\sqrt{T})$ und $1/T$, wo m die V. G. und T die absolute Temperatur bedeuten. Inwieweit unsere Messungen dieser Beziehung entsprechen, ist aus Fig. 2 zu ersehen. Die V. G. m ist in $cm^{-2}\,sec^{-1}$ ausgedrückt. In Fig. 2 ist auch die aus der Arnoldschen Formel folgende Gerade eingezeichnet (siehe § 1).

In untenstehenden Tabellen werden die Einzelheiten jeder Messung gegeben. Für die reinen Oxyde werden auch die Messungen analytisch wiedergegeben durch die Formel

$$\log (m\sqrt{T}) = A\frac{10^4}{T} + B.$$

Der Dampfdruck kann aus $m\sqrt{T}$ nach der Formel

$$p \text{ (in mm Hg)} = m\sqrt{T}\frac{17{,}14}{\sqrt{M}}$$ [1])

berechnet werden, wo M das Molekulargewicht des betreffenden Oxyds ist.

Die hiermit berechnete Dampfdruckformel ist auch in die Tabellen 1 bis 3 aufgenommen, ebenso wie die aus der Dampfdruckformel berechnete Sublimationswärme λ in cal/Mol. Die beiden letzten Spalten der Tabellen enthalten die aus diesen Formeln berechneten Werte der V. G. und der Temperatur, wie sie sich durch Einsetzen der beobachteten Temperaturen bzw. V. G. ergeben.

Tabelle 1. Verdampfungsgeschwindigkeiten von Ba O.

T	$\frac{10^4}{T}$	Ausbeute mg Ba O	Zeit in Minuten	$10^8\, m\sqrt{T}$	$10^8\, m\sqrt{T}$ ber.	T ber.
1223	8,18	0,40	240	4,2	4,2	1223[0]
1276	7,84	0,88	120	19	19,5	1274
1317	7,59	1,40	60	61	59	1318
1347	7,43	2,30	60	101	123	1338
1389	7,20	1,70	15	310	355	1382
1424	7,01	3,05	10	830	832	1428
1475	6,78	4,61	5	2550	2400	1478

$$\log (m\sqrt{T}) = -1{,}97\frac{10^4}{T} + 8{,}73.$$

$$\log p \text{ (mm Hg)} = -1{,}97\frac{10^4}{T} + 8{,}87. \qquad \lambda = 9{,}0 \cdot 10^4 \text{ cal/Mol.}$$

[1]) I. Langmuir, Phys. ZS. **14**, 1273, 1913.

Tabelle 2. Verdampfungsgeschwindigkeiten von Sr O.

T	$\frac{10^4}{T}$	Ausbeute mg Sr O	Zeit in Minuten	$10^8\, m\sqrt{T}$	$10^8\, m\sqrt{T}$ ber.	T ber.
1495	6,69	0,50	480	2,9	3,9	1486°
1539	6,50	0,54	90	17	16	1543
1557	6,42	0,50	60	24	26	1554
1584	6,31	1,20	60	57,5	59	1586
1617	6,18	0,71	10	210	148	1632
1617	6,18	0,62	30	60	148	1588
1635	6,11	0,85	13	190	229	1630

$$\log (m\sqrt{T}) = -3{,}07\frac{10^4}{T} + 13{,}12.$$

$$\log p\,(\text{mm Hg}) = -3{,}07\frac{10^4}{T} + 13{,}35. \qquad \lambda = 14 \cdot 10^4\ \text{cal/Mol.}$$

Tabelle 3. Verdampfungsgeschwindigkeiten von Ca O.

T	$\frac{10^4}{T}$	Ausbeute mg Ca O	Zeit in Minuten	$10^8\, m\sqrt{T}$	$10^8\, m\sqrt{T}$ ber.	T ber.
1617	6,18	0,08	60	4	7,0	1598°
1617	6,18	0,35	60	17	7,0	1656
1648	6,07	0,70	90	23	13,8	1670
1672	5,98	0,42	60	21	24,3	1666
1672	5,98	0,30	60	15	24,3	1651
1728	5,78	0,57	60	28	85	1680
1728	5,78	0,70	30	70	85	1721

$$\log (m\sqrt{T}) = -2{,}74\frac{10^4}{T} + 9{,}77.$$

$$\log p\,(\text{mm Hg}) = -2{,}74\frac{10^4}{T} + 10{,}13. \qquad \lambda = 12 \cdot 10^4\ \text{cal/Mol.}$$

Eine übersichtliche Größe ist die Zahl der Molekülschichten, welche pro Minute abdampft. Die Dicke einer Molekülschicht haben wir der halben Zellkante gleich genommen, während das spezifische Gewicht auch aus der Zellkante berechnet worden ist. Die so gefundenen V. G. sind:

für Ba O (Schichtdicke 2,76 Å; spez. Gew. 6,0) $3{,}6 \cdot m \cdot 10^8$ Schichten/Minute,
für Sr O (Schichtdicke 2,58 Å; spez. Gew. 5,0) $4{,}7 \cdot m \cdot 10^8$ Schichten/Minute,
für Ca O (Schichtdicke 2,40 Å; spez. Gew. 3,4) $7{,}4 \cdot m \cdot 10^8$ Schichten/Minute.

In Tabelle 4 sind für einige Temperaturen die in der Minute verdampfenden Molekülschichten berechnet.

Tabelle 4. Zahl der in der Minute abdampfenden Molekülschichten.

T	BaO	SrO	CaO
1800	—	(1300)	(60)
1700	—	(130)	9
1600	(2400)	10	0,8
1500	360	0,6	0,07
1400	42	0,02	(0,004)
1300	4	—	—
1200	0,2	—	—
1100	0,008)	—	—

Tabelle 5. Verdampfungsgeschwindigkeiten der Mischungen.

	T	$\frac{10^4}{T}$	Zeit in Minuten	Ausbeute BaO in mg	$10^8\, m\, \sqrt{T}$
			60	0,35	15
M	1276	7,84	60	0,35	15
			180	0,85	12
	1317	7,59	120	2,20	48
	1347	7,43	120	2,70	60
			7	0,43	170
			15	1,15	210
	1389	7,20	30	1,65	148
			30	1,70	150
			60	3,00	135
	1424	7,01	10	1,30	350
	1440	6,94	7	1,65	650
			4	1,80	1250
			4	1,70	1180
	1475	6,78	10	3,20	890
			15	3,50	650
			20	5,00	695
			2,5	1,50	1700
	1539	6,50	15	10,0	1885
			15	7,0	1330
	1588	6,30	5	7,30	4200
	1630	6,13	5	13,3	7750
M'	1276	7,84	240	0,71	7,5
	1389	7,20	60	2,00	90
	1424	7,01	20	1,25	170
	1475	6,78	15	2,95	545
M''	1276	7,84	180	0,65	9,3
	1325	7,55	120	1,18	26
	1389	7,20	30	1,10	99
	1475	6,78	10	2,51	690
M'''	1276	7,84	120	0,67	15
	1325	7,55	60	1,40	61
	1389	7,20	30	3,40	300
	1475	6,78	5	3,80	2100

Außer der V. G. von BaO, SrO und CaO wurden noch die V. G. folgender Mischungen bestimmt:

M Zusammensetzung: 42,8 Mol-% BaO + 57,2 Mol-% SrO (aus 50 Gew.-% $BaCO_3$ + 50 Gew.-% $SrCO_3$).

M' 20 Mol-% BaO + 80 Mol-% SrO (aus 25 Gew.-% $BaCO_3$ + 75% $SrCO_3$).

M'' 33,6 Mol-% BaO + 66,4 Mol-% CaO (aus 50 Gew.-% $BaCO_3$ + 50 Gew.-% $CaCO_3$).

M''' 74,1 Mol-% BaO + 25,9 Mol-% CaO (aus 85 Gew.-% $BaCO_3$ + 15 Gew.-% $CaCO_3$).

Die aus diesen Mischungen verdampfenden Mengen CaO und SrO waren analytisch nicht nachweisbar[1]). Tabelle 5 gibt die experimentellen Einzelheiten dieser Mischungen.

Aus Tabelle 5 folgt, daß die V. G. des BaO aus der Mischung *M* von der Zeitdauer der Verdampfung abhängig ist, und zwar in der Weise, daß die V. G. mit zunehmender Verdampfungszeit kleiner wird (siehe z. B. die Messungen bei 1276 und 1475°).

Eine naheliegende Erklärung dieser Tatsache ist die fortwährende Abnahme der BaO-Konzentration an der Oberfläche während der Verdampfung, weil die Abfuhr von BaO durch Verdampfung aus der Oberfläche größer ist als die Nachlieferung von BaO durch Diffusion aus tieferen Schichten[2]). Diese Erklärung bringt mit sich, daß durch Extrapolation der gefundenen V. G. auf die Zeit Null die wahre V. G. gefunden werden kann. Ganz richtig ist der so extrapolierte Wert für die V. G. nicht, da während der Entgasung der Carbonatmischung (auf 1360°) vor Beginn der Messung schon eine Konzentrationsabnahme des BaO in der Oberfläche entstanden ist. Trotzdem wird die Extrapolation doch eine gute Näherung für die wahre V. G. geben.

Die Messungen an der Mischung *M* sind nach der oben beschriebenen Weise extrapoliert; die in Fig. 3 zu *M* gehörende Gerade ist durch die auf diese Weise erhaltenen Punkte gezogen. Für die übrigen Mischungen, bei denen weniger Versuche angestellt worden sind, sind die Geraden nur

[1]) Kontrollversuche zeigten, daß in den in Betracht kommenden Mengen BaO $\pm$ 0,3 mg SrO und CaO noch nachzuweisen wären.

[2]) Im verhältnismäßig kleinen Temperaturgebiet von 1300 bis 1500° K ist die relative Abnahme der V. G., als Folge des Abdampfens einer bestimmten Menge BaO, praktisch von der Temperatur unabhängig. Hieraus folgt, daß in diesem Temperaturgebiet die V. G. des BaO und die Diffusionsgeschwindigkeit des BaO in der Oxydschicht einander ungefähr proportional sind.

durch die experimentellen Punkte gezogen; folglich geben diese Gerade[n] etwas zu niedrige Werte für die V. G.

Wie aus Fig. 3 folgt, ist die V. G. eine kontinuierliche Funktion der Zusammensetzung der Mischungen. Diese Tatsache ist in Fig. 4 für eine bestimmte Temperatur nochmals wiedergegeben. Es ist zu bemerken, daß

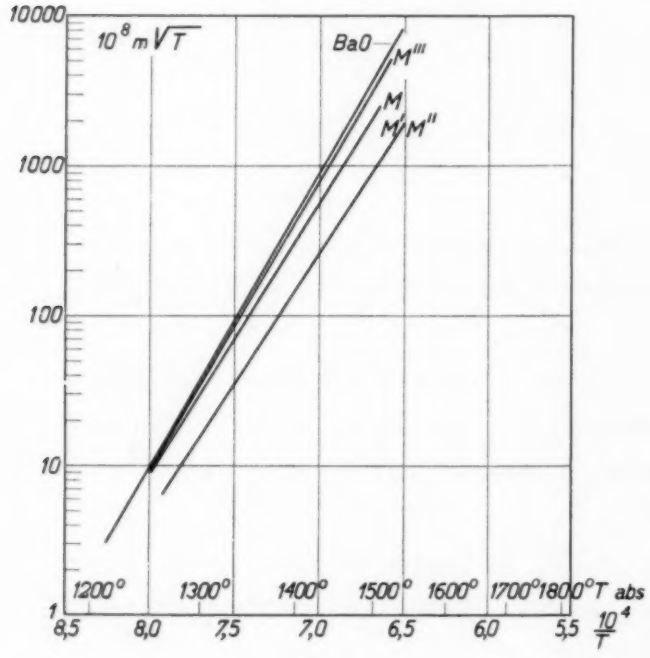


Fig. 3.

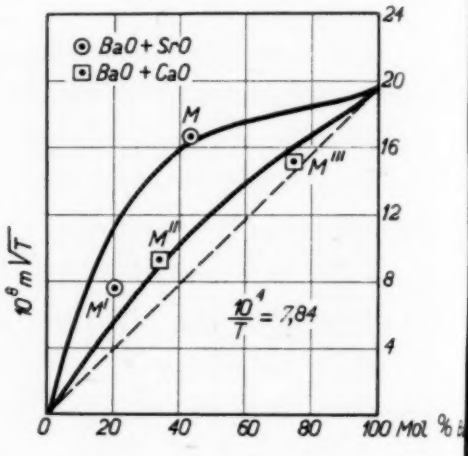


Fig. 4.

in dieser Fig. 4 die Messung an der Mischung M eine wahre V. G. ist (da extrapoliert), die Messung an M' jedoch sicher zu niedrig ist.

Über die Mischungen können folgende Voraussetzungen gemacht werden:

1. BaO und SrO (CaO) sind nicht mischbar und benehmen sich wie zwei vollkommen indifferente Substanzen. In diesem Falle wäre zu erwarten, daß sich die V. G. des BaO aus einer Mischung aus dem Verhältnis der Oberflächen der beiden Komponenten berechnen ließ. Bei der Mischung M ergibt sich, daß M ungefähr 48% der Gesamtoberfläche einnimmt. Hieraus würde folgen, daß, unabhängig von der Temperatur, die V. G. des BaO aus M 48% der des reinen BaO betragen müßte. Dies steht aber mit den Messungen völlig im Widerspruch. (Bei $10^4/T = 7{,}84$ ist die V. G. 85% der des BaO.)

2. BaO und SrO sind teilweise mischbar und haben also ein Entmischungsgebiet. Nach der Phasenlehre wäre dann zu erwarten, daß im Entmischungsgebiet der Dampfdruck, und also auch die V. G., von der relativen Menge der zwei Komponenten unabhängig ist. Dies steht aber auch wieder im Widerspruch mit den Tatsachen. Auch würde in diesem

Falle die Abnahme der V. G. mit der Zeit nicht mit einer Konzentrationsabnahme des BaO in der Oberfläche zu erklären sein.

3. BaO und SrO sind vollständig mischbar und geben also eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Nach der Phasenlehre ist dann der Dampfdruck, und also auch die V. G., eine kontinuierliche Funktion der Zusammensetzung der Mischung.

Die Abnahme der V. G. mit der Zeitdauer der Verdampfung ist auch mit dieser letzten Annahme in Übereinstimmung. Der Schluß, daß BaO und SrO (und vermutlich auch CaO) in dem von uns untersuchten Temperaturgebiet völlig mischbar sind, ebenso wie die Erklärung der Abnahme der V. G. mit der Verdampfungszeit, wird durch eine röntgenographische Untersuchung von W. G. Burgers gestützt, dessen Resultate in nachstehender Arbeit mitgeteilt werden.

Zum Schluß möchten wir Herrn K. A. Blok für seine wertvolle Hilfe bei den Messungen herzlich danken.

Eindhoven, 30. September 1932.

[Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland).]

Röntgenographische Untersuchung des Verhaltens von BaO—SrO-Gemischen beim Glühen.

Von **W. G. Burgers** in Eindhoven.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1932.)

Beim Glühen von $BaCO_3$—$SrCO_3$-Gemischen können sich durch Diffusion der beiden entstehenden Oxyde ineinander Mischkristalle von BaO mit SrO bilden. Die Mischkristallreihe ist eine vollständige mit (jedenfalls annähernd) linearem Verlauf der Gitterkonstante als Funktion der Zusammensetzung. Die von Claassen und Veenemans (siehe vorstehende Abhandlung) gefundene Abnahme der Verdampfungsgeschwindigkeit von Bariumoxyd aus BaO—SrO-Gemischen bei fortgesetztem Glühen der letzteren kann mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Abnahme des BaO-Gehalts in der Oberflächenschicht des Oxydgemisches zurückgeführt werden, welche daher kommen muß, daß bei den betrachteten Temperaturen die Diffusionsgeschwindigkeit der Oxyde ineinander kleiner als die Verdampfungsgeschwindigkeit des Bariumoxyds ist.

§ 1. Zweck der Untersuchung. In der vorstehenden Abhandlung von A. Claassen und C. F. Veenemans über die Verdampfung von BaO—SrO-Gemischen, welche sich in der Form einer $\pm$ 150 μ dicken Schicht auf einer Unterlage aus Platin befanden, wurde gefunden, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit des fast ausschließlich verdampfenden Bariumoxyds nach fortgesetztem Glühen des Oxydgemisches abnimmt.

Die Erklärung dieser Tatsache könnte nach den genannten Forschern vielleicht auf eine oder beide der folgenden Möglichkeiten zurückgeführt werden, nämlich a) Abnahme der Dampfspannung des BaO zufolge von Mischkristallbildung, b) Ausdampfen des BaO aus der Oberflächenschicht des Oxydgemisches. Tritt Mischkristallbildung im System BaO—SrO überhaupt auf, so würde sie nur eine Rolle spielen, falls die sie zustande bringende Diffusion des BaO und SrO ineinander sich gerade in dem Temperatur-Glühzeitgebiet vollzieht, wo auch die Abnahme der Verdampfungsgeschwindigkeit des BaO gefunden wurde: nur in solchem Falle würde diese Abnahme auf eine verschieden weit fortgeschrittene Mischkristallbildung im kurz und lange geglühten Gemisch zurückgeführt werden können. Diese Frage kann prinzipiell auf röntgenographischem Wege gelöst werden; hiermit beschäftigt sich die vorliegende Abhandlung. Überdies wurde beabsichtigt, zwecks Untersuchung der zweitgenannten Möglichkeit Röntgenaufnahmen von kurz und lange in dem betrachteten Temperatur-

gebiet geglühten Oxydgemischen zu machen, um festzustellen, ob sie eventuell Differenzen aufweisen, welche auf ein oberflächliches Ausdampfen von Bariumoxyd zurückgeführt werden können.

§ 2. Mischkristallbildung im System BaO—SrO. Um das Verhalten von BaO—SrO-Gemischen bei Glühen im Vakuum unter ungefähr ähnlichen Verhältnissen, wie sie bei den Versuchen von Claassen und Veenemans vorlagen, untersuchen zu können, wurde wie folgt vorgegangen: Ein Nickelröhrchen, wie es für eine gewöhnliche indirekt geheizte Oxydkathode in Radioröhren verwendet wird, wurde mit einem Gemisch von 1 Gewichtsteil $BaCO_3$ auf 1 Gewichtsteil $SrCO_3$ bespritzt und in einer Lampe montiert, deren unterster Teil aus dünnem Lindemannglas bestand, wie dies in einer früheren Arbeit besprochen wurde[1]). Nach Evakuieren der Lampe wurde die Kathode, während die Lampe noch mit der Vakuumpumpe verbunden war, zwecks Umsetzung der Carbonate in die Oxyde bei niedriger Temperatur geglüht (rund 1100° K)[2]). Danach wurde die Lampe abgeschmolzen und im ganzen in dem Deckel einer besonderen Debye-Scherrerschen Kamera derart montiert, daß sich die Kathode in der Achse der Kamera befand (vgl. die oben zitierte Arbeit). Weil die Dicke des Lindemannglasbodens sehr gering ist (einige zehntel Millimeter), absorbiert es die Röntgenstrahlung (im Falle der Cu-$K\alpha$-Strahlung) nur wenig und es konnte so das auf der Kathode befindliche Oxydgemisch in dem vorliegenden „Ausgangszustand" und nach Glühen auf verschiedene Temperaturen im Vakuum röntgenographisch aufgenommen werden.

In Fig. 1 sind einige dieser Aufnahmen reproduziert, und zwar der Deutlichkeit halber nur die am wenigsten (zufolge der Streuung der Lindemannglaswand) verschleierten mittleren Teile der Filme mit den Interferenzlinien, wofür $\Sigma (h^2 + k^2 + l^2) = 8$, 11, 12, 16, 19, 20, 24 und 27[3]). Sie beziehen sich auf das Oxydgemisch im Ausgangszustand (*a*) und nach folgenden Glühbehandlungen: 30 Minuten bei etwa 1200° (*b*), weitere 15 Minuten zwischen 1250 und 1350° (*c*) und schließlich weitere 5 Minuten bei etwa 1450° (*d*).

---

[1]) W. G. Burgers, ZS. f. anorg. u. allg. Chem. **205**, 81, 1932.

[2]) Die in dieser Arbeit angegebenen Temperaturen sind mit einem optischen Pyrometer gemessen und mit einem *geschätzten* Emissionskoeffizienten für die Oxydschicht von 0,2 in wahre absolute Temperaturen umgerechnet. Im Zusammenhang hiermit und überdies zufolge der Tatsache, daß die Lindemannglaswand eine schwache Trübheit zeigte, können sie nur als angenähert betrachtet werden.

[3]) BaO und SrO weisen beide bekanntlich NaCl-Struktur auf mit nach unserer Messung (siehe § 3) bzw. $a = 5{,}52_3$ und $a = 5{,}14_4$ Å.

Eine Betrachtung der Aufnahmen zeigt, wie die korrespondierenden Linien der reinen Oxyde (Aufnahme *a*) zufolge der Glühbehandlung unter Bildung von diffusen Bändern (Aufnahmen *b* und *c*) sich allmählich nähern, welche letztere schließlich in relativ scharfe einfache Linien übergehen (Aufnahme *d*). Dies kann nur so gedeutet werden, daß eine allmähliche

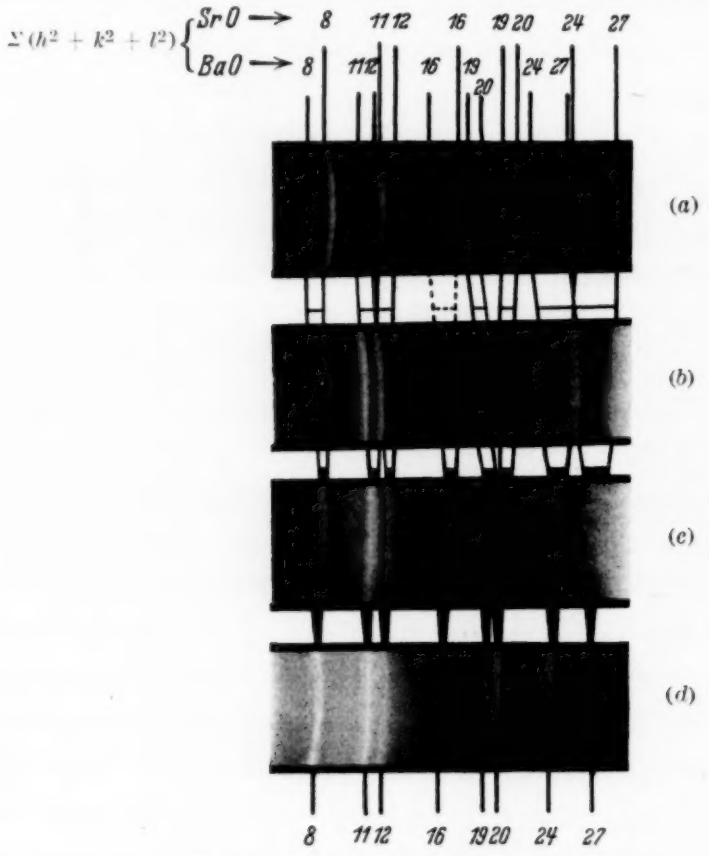


Fig. 1. Diffusion in BaO—SrO-Gemischen.
a: Ursprüngliches Oxydgemisch.
b: Nach Glühen bei etwa 1200° während 30 Minuten.
c: Nach weiterem Glühen bei 1250 bis 1350° während 15 Minuten.
d: Nach weiterem Glühen bei etwa 1450° während 5 Minuten.

Diffusion der Oxyde ineinander stattfindet[1]). In diesem Falle wird nämlich für jedes der aneinander grenzenden Körner der anfänglich reinen Oxyde der Gehalt an fremdem Bestandteil nach einer gegebenen Diffusionszeit in der Oberflächenschicht viel größer sein als in der Mitte, so daß Gebiete mit variierender Zusammensetzung entstehen. Diese Gebiete geben zum Auftreten von Interferenzbändern Anlaß, deren „Grenzlinien" von der jeweiligen Konzentration der am wenigsten veränderten Korn*mitten* fest-

[1]) Bezüglich der Art und Weise, wie sich die Diffusion im allgemeinen im Röntgenbild äußern wird, hat eine Besprechung mit Dr. A. E. van Arkel aus dem hiesigen Laboratorium großen Wert gehabt.

gelegt werden. Mit dem Fortschreiten der Diffusion nähern sich die Zusammensetzungen dieser Kornmitten mehr und mehr, wobei die Abnahme des Konzentrationsgradienten mit einer Abnahme der Bandbreite im Debye-Scherrer-Bild gepaart geht, bis sich nach beendeter Diffusion überall die gleiche Konzentration eingestellt hat und scharfe Mischkristallinien im Interferenzbild auftreten.

Die Röntgenaufnahmen zeigen also, daß tatsächlich Mischkristallbildung zwischen BaO und SrO auftritt. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Oxyde ineinander ist jedoch, wie aus obigen und weiteren Versuchen hervorgeht, so groß, daß ein Glühen von weniger als $3^1/_4$ Stunden auf 1200°, weniger als 20 Minuten auf 1400° und weniger als 5 Minuten auf 1500° jedenfalls genügt, um das Oxydgemisch vollständig in Mischkristall umzusetzen. Dies macht es wahrscheinlich, daß bei den Messungen von Claassen und Veenemans (l. c.) das Oxydgemisch, welches nach ihren Angaben durch Glühen des ursprünglichen Carbonatgemisches auf 1360° K während etwa $^3/_4$ Stunden hergestellt wurde, schon im Anfang der Verdampfungsgeschwindigkeitsmessungen als „vollkommener Mischkristall" vorlag. Aber auch wenn dies in einem bestimmten Fall nicht so wäre, *hätte er sich doch bei den höchsten von ihnen verwendeten Glühtemperaturen in wenigen Minuten gebildet.* Demzufolge ist es klar, daß die beim fortgesetzten Glühen gefundene Abnahme der Verdampfungsgeschwindigkeit *nicht* einem allmählichen Fortschreiten der Mischkristallbildung zugeschrieben werden kann.

§ 3. Gitterparameter in der Mischkristallreihe BaO—SrO. Ein Vergleich der Aufnahmen des bei verschiedenen Temperaturen geglühten Oxydgemisches lenkte die Aufmerksamkeit noch auf einen Umstand, welcher Anlaß war, die Gitterparameter als Funktion der Zusammensetzung in der Reihe BaO—SrO zu bestimmen. Es zeigte sich nämlich, daß der Verlauf der Verschiebung von zwei korrespondierenden Interferenzlinien von ihren Ausgangslagen zur Endlage für die BaO-reiche Phase augenscheinlich anders war als für die SrO-reiche Phase, in dem Sinne, daß z. B. in einer bestimmten Phase der Diffusion die *relative* Verschiebung für die erstgenannte Phase viel größer war als für die zweitgenannte[1]).

[1]) Ein Vergleich der in Fig. 1 (besonders *a* und *b*) reproduzierten Aufnahmen würde dies deutlich zeigen können, falls die *ganzen* Aufnahmen wiedergegeben wären, so daß die genaue relative Lage der korrespondierenden Interferenzlinien durch Betrachtung der links und rechts vom Durchstoßpunkt des Primärstrahls gelegenen Teilstücke verglichen werden könnte. Zufolge der intensiven (vom Lindemannglas herrührenden) Schleierschwärzung der Filmmitte wurde hierauf jedoch verzichtet.

Der Grund für dies Verhalten würde im Prinzip auf Ursachen sehr verschiedener Art zurückgeführt werden können, und zwar auf solche, welche in Eigentümlichkeiten des zur Bildung des Oxydgemisches notwendigen Diffusionsprozesses begründet sein könnten, und auf solche, welche mit dem Verlauf der Gitterparameter in der Mischkristallreihe

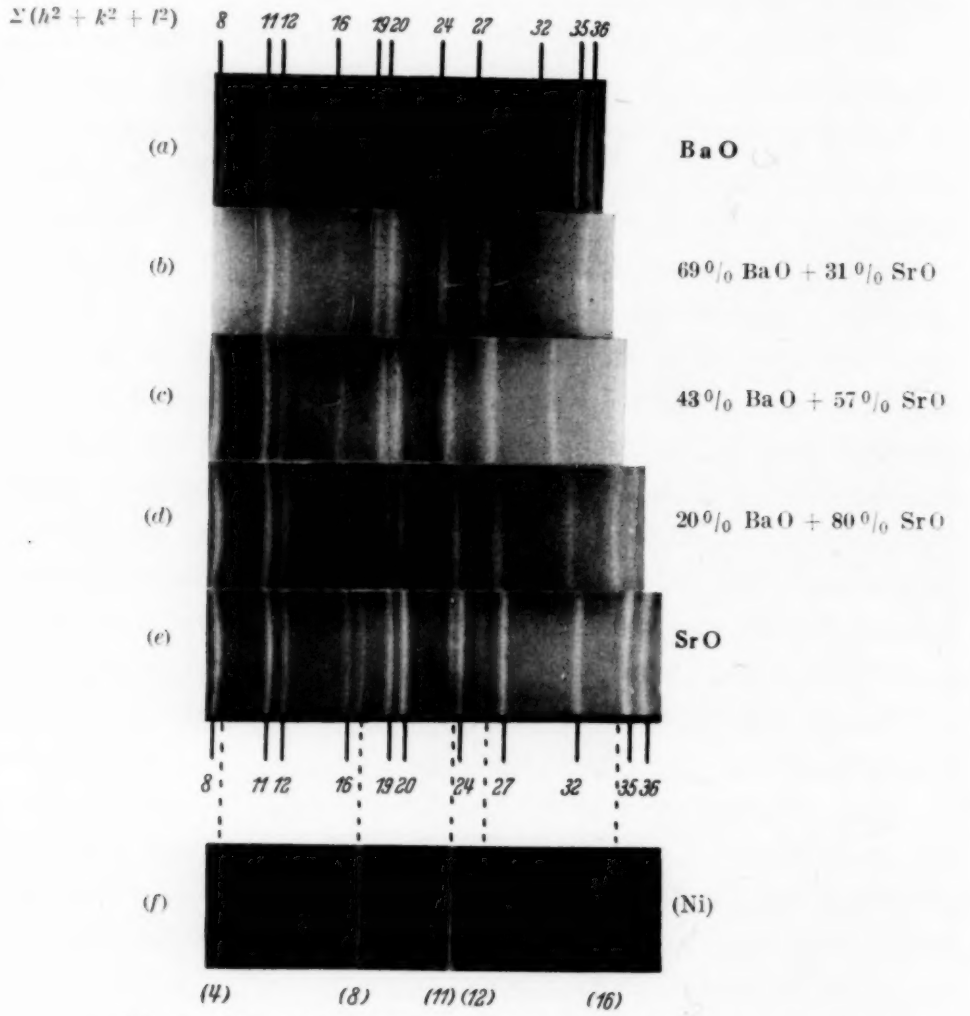


Fig. 2. Mischkristallbildung im System BaO—SrO.
a: reines BaO.
b: 69 % BaO + 31 % SrO.
c: 43 % BaO + 57 % SrO.
d: 20 % BaO + 80 % SrO.
e: reines SrO (auf dieser Aufnahme sind, wie die Vergleichsaufnahme *f* zeigt, auch einige Linien sichtbar, welche von der unterliegenden Nickelkathode herrühren).

BaO—SrO als Funktion der Zusammensetzung zusammenhängen. So könnten sowohl eine schnellere Diffusion des SrO in BaO als umgekehrt, wie eine starke Abweichung des Verlaufs des Gitterparameters vom linearen in dem Sinne, daß eine gleiche Änderung in prozentueller Zusammensetzung an der BaO-Seite eine größere Parameteränderung als an der SrO-Seite hervorruft, hier eine Rolle spielen.

Zwecks Untersuchung des Parameterverlaufs wurden ähnliche wie in § 2 erwähnte Nickelröhrchen nach Bespritzung mit $BaCO_3$, $SrCO_3$ und Gemischen dieser Stoffe im Gewichtsverhältnis 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 in Lampen[1]) montiert und an der Vakuumpumpe bei etwa 1400° während 30 Minuten zwecks Umsetzung der Carbonate in die reinen Oxyde bzw. Mischkristalle geglüht (letztere enthielten also 69,2; 42,8; 20,0% BaO).

Zur Herstellung von Debye-Scherrer-Aufnahmen der geglühten Oxydgemische, ohne daß diese der Luft ausgesetzt wurden (um der Umsetzung in Hydroxyd, eventuell Carbonat, zuvorzukommen), wurden die abgeschmolzenen Lampen unter trockenem (über Natrium im Vakuum erhitztem) Paraffinöl geöffnet, und die Kathoden, ohne an die Luft gebracht zu werden, in dünne, mit dem Öl gefüllte Glaskapillaren gebracht, welche letzteren in der Debye-Scherrer-Kamera zentriert angebracht wurden.

Die Auswertung der in Fig. 2 reproduzierten Aufnahmen[2]) zeigt Tabelle 1 und Fig. 3: es geht aus ihnen hervor, *daß eine kontinuierliche Mischkristallreihe mit jedenfalls annähernd linearem Verlauf der Gitterkonstante als Funktion der Zusammensetzung vorliegt.*

Tabelle 1[3]). *Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe* BaO—SrO.

Zusammensetzung in Atom-% BaO	a (gef.) in Å	a (ber. für linearen Verlauf) in Å	$a_{ber.} - a_{gef.}$ in Å
0	$5{,}144 \pm 0{,}002$	—	—
20,0	$5{,}22_5$	5,220	$-0{,}00_5$
42,8	$5{,}29_0$	5,306	$+0{,}01_6$
69,2	$5{,}43_0$	5,406	$-0{,}02_4$
100	$5{,}523 \pm 0{,}003$	—	—

[1]) Dr. Bienfait vom hiesigen chemischen Fabrikslaboratorium möchte ich auch an dieser Stelle für seine Hilfe bei der Herstellung dieser Lampen herzlichst danken.

[2]) Es sind nur wieder Teilstücke dieser Aufnahmen, nämlich mit den Linien $\Sigma(h^2 + k^2 + l^2) = 8$ bis 36, wiedergegeben worden.

[3]) Auf die Wiedergabe der Daten der Filmausmessung wird zwecks Raumersparnis verzichtet. Die Aufnahmebedingungen waren: Kupfer-$K\alpha$-Strahlung; Kameraradius 4,03 cm; Präparat während der Aufnahme rotierend; Primärstrahlbündel durch die Mitte des Films hindurchgehend. Die Parameter wurden so aus den Linien höchster Ordnung nach der von van Arkel angegebenen Korrektionsmethode (Extrapolation auf $\vartheta = 90°$) berechnet; demzufolge wird die Genauigkeit der Resultate durch die im Verhältnis zum Kameraradius ziemlich große Präparatdicke ($\backsim$1 bis $1^1/_2$ mm) nicht wesentlich beeinträchtigt. Insbesondere liegt die Genauigkeit der Gitterkonstanten für reines BaO und SrO innerhalb der angegebenen Grenzen. Die Versuchsergebnisse gestatten jedoch nicht zu entscheiden, inwiefern den gefundenen Abweichungen vom linearen Verlauf reelle Bedeutung zukommt; denn es besteht die Möglichkeit, daß die tatsächliche Zusammensetzung der drei für die Bespritzung der Kathoden verwendeten Carbonatgemische ein wenig von der angegebenen abweicht.

Die im Anfang dieses Paragraphen erwähnte ungleichartige Verschiebung der Interferenzlinien der BaO- und der SrO-reichen Phasen kann also *nicht* auf einen vom linearen abweichenden Verlauf der Gitterkonstanten zurückgeführt werden und muß wohl als Folge einer schnelleren Diffusion des SrO in BaO als umgekehrt gedeutet werden. Inwiefern hieraus gefolgert werden kann, daß tatsächlich die *intra*-kristalline Diffusionsgeschwindigkeit des kleineren Sr^{++}-Ions im BaO-Gitter größer ist als die des größeren Ba^{++}-Ions im SrO-Gitter, oder ob auch andere Ursachen, wie Verschiedenheit in Kristallitgröße und -habitus nur einen *scheinbaren* Unterschied vortäuschen oder jedenfalls auch eine bedeutende Rolle spielen, muß einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben[1]).

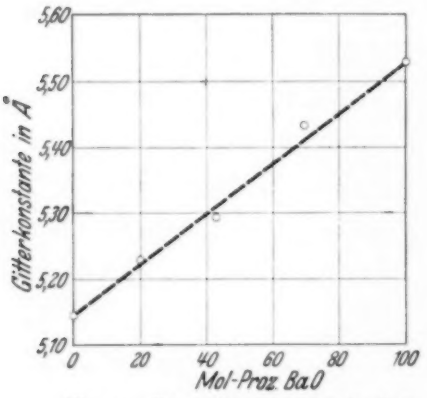


Fig. 3. Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe BaO—SrO.

§ 4. Ausdampfen des BaO *aus der Oberflächenschicht des Oxydgemisches.* Eine Abnahme der Verdampfungsgeschwindigkeit des Bariumoxyds bei fortgesetztem Glühen des Oxydgemisches könnte erwartet werden, falls die Verdampfungsgeschwindigkeit bei der angewendeten Glühtemperatur größer ist als die Diffusionsgeschwindigkeit der Oxyde ineinander. In dem Falle würde die Oberflächenschicht des Oxydgemisches mehr BaO durch Verdampfen verlieren, als durch Diffusion aus den mehr nach innen gelegenen Schichten herangeführt wird. Die Konzentration an BaO und demzufolge die pro Zeiteinheit verdampfende Menge würde demzufolge abnehmen. In der Oxydschicht selbst würde sich ein Konzentrationsgradient zwischen den inneren Schichten und der Oberflächenschicht einstellen, und zwar in dem Sinne, daß *die Konzentration an Strontiumoxyd* beim Übergang der ersteren in die letztere *zunimmt*. Im Debye-Scherrer-Diagramm würde sich das Auftreten eines derartigen Konzentrationsgradienten durch eine *einseitige Verwischung* der anfänglich relativ scharf begrenzten Linien des homogenen Mischkristalls äußern, und zwar an der Seite, welche mit der Anreicherung an SrO-Gehalt übereinstimmt. Weil bei Anwendung von Glühbehandlungen, wie sie von Claassen und Veenemans verwendet wurden, die insgesamt verdampfende Menge BaO so gering ist, daß im Innern der Oxydschicht die Zusammensetzung fast unverändert bleibt,

[1]) Vgl. A. E. van Arkel, Metallw. **7**, 656, 1928; J. A. M. van Liempt, ebenda **7**, 558, 1928.

wird sich dabei die *Lage* der Linien nicht merkbar oder nur sehr wenig in der oben genannten Richtung verschieben.

Dies trifft jetzt tatsächlich zu, wie es Fig. 4 erkennen läßt. Diese gibt Aufnahmen zweier aus einem Gemisch von 1 Gewichtsteil $BaCO_3$ auf 1 Gewichtsteil $SrCO_3$ präparierten Oxydkathoden wieder, welche, wie in § 2 beschrieben, in Lampen mit Lindemannglasboden geglüht wurden, und zwar die eine während 4 Minuten, die andere während 30 Minuten

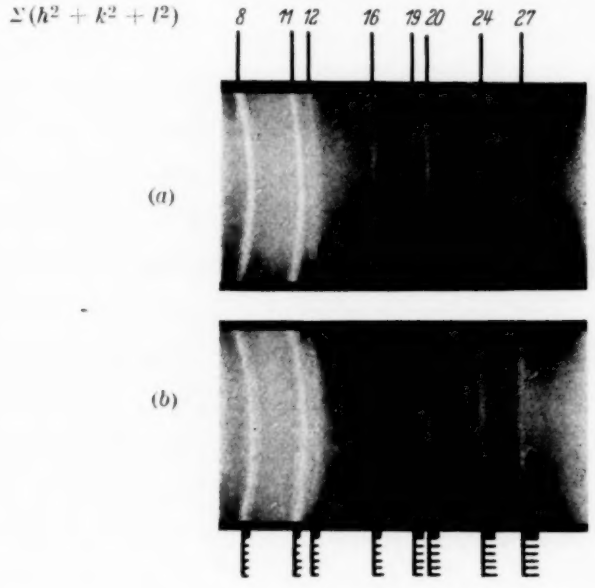


Fig. 4.

Verwischung der Interferenzlinien in einer Debye-Scherrerschen Aufnahme eines BaO—SrO-Mischkristalles bei fortgesetztem Glühen auf hoher Temperatur, zufolge des Ausdampfens des BaO aus der Oberflächenschicht des Oxydgemisches.

a: Geglüht bei etwa 1500° während 4 Min.
b: „ „ „ 1500° „ 30 „

Während die Linien in der oberen Aufnahme nach *beiden* Seiten scharf begrenzt sind, erscheinen sie in der unteren Aufnahme in diejenige Richtung verwischt, welche mit einer relativen Anreicherung des Mischkristalles an SrO-Gehalt übereinstimmen würde (in der Figur also, wie ein Vergleich mit Fig. 1 oder 2 lehrt, nach rechts).

bei etwa 1500°. Nach den Messungen von Claassen und Veenemans (l. c.) entspricht dies einer Abnahme in der Verdampfungsgeschwindigkeit von wenigstens 80%.

Ein Vergleich der beiden Aufnahmen zeigt jetzt die erwartete Verwischung der Interferenzlinien, und zwar, wie ein Vergleich mit Fig. 1 oder 2 erkennen läßt, tatsächlich in der Richtung, welche mit Anreicherung an SrO-Gehalt übereinstimmt (nach rechts in Fig. 4). Die Ausmessung beider Aufnahmen (von denen nur wieder die mittleren Teile reproduziert wurden) zeigte weiter, daß die Gitterkonstante des Mischkristalls „im ganzen" sich nicht merkbar (in einem anderen Versuch nicht mehr als 0,3%) geändert hatte. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß die zweite in § 1 erwähnte

Möglichkeit zur Erklärung der Abnahme der Verdampfungsgeschwindigkeit von BaO bei fortgesetztem Glühen von BaO—SrO-Gemischen zutrifft, und diese Abnahme auf eine allmähliche Abnahme des BaO-Gehaltes der Oberflächenschicht zufolge der im Verhältnis zur Verdampfungsgeschwindigkeit kleineren Diffusionsgeschwindigkeit zurückgeführt werden muß.

§ 5. Einfluß der Mischkristallbildung auf die chemisch-kristallographische Beschaffenheit der BaO—SrO*-Glühkathoden in Radioröhren.* Bekanntlich besteht die emittierende Schicht von Oxydkathoden in Radioröhren verschiedener Typen aus einem Gemisch von Barium- und Strontiumoxyd, welches durch Glühen im Vakuum eines auf ein Nickelröhrchen gespritzten Gemisches der Carbonate dieser Metalle hergestellt wird. Dabei wird das Oxydgemisch während kurzer Zeit einer Temperatur ausgesetzt, welche in der Praxis jedoch zwischen bestimmten Grenzen variieren kann. Hierdurch ist es möglich, daß bei den einzelnen Röhren die „Formierung" der Oxyde sowohl mit teilweiser wie mit vollkommener Mischkristallbildung gepaart gehen kann. Tatsächlich fanden wir denn auch, daß beide Fälle bei Oxydkathoden aus fertigen Röhren vorlagen[1]).

Es wurden auch Aufnahmen von Kathoden aus Röhren einer und derselben Serie gemacht, wovon eine nicht gebrannt hatte (außer der „Probebrenndauer") und die andere mehr als 1500 Stunden auf „Normalspannung" gehalten war.

Die Aufnahmen von zwei derartigen Kathoden waren einander in allen untersuchten Fällen sehr ähnlich. In dem Falle, daß die Kathode in der unbenutzten Röhre eine teilweise Mischkristallbildung aufwies, konnte bei der während etwa 1500 Stunden benutzten Röhre als Folge des langdauernden Glühens, jedoch bei einer im Hinblick auf die Diffusion relativ niedrigen Temperatur der Kathode, nur ein geringes Fortschreiten der Diffusion beobachtet werden. Von einem Ausdampfen des Bariumoxyds war bei einer vollständig in Mischkristall übergegangenen Kathode höchstens eine Andeutung zu bemerken.

(Die Anwesenheit von Barium konnte in keinem Falle im Röntgendiagramm gefunden werden, was, in Anbetracht der nur minimal gebildeten Menge, nicht verwunderlich ist.)

Eindhoven, 29. September 1932.

[1]) *Zusatz bei der Korrektur*: Vgl. die kürzlich erschienene Abhandlung über Oxydkathoden von A. Gehrts, Die Naturwissensch. **20**, 732, 1932.

Über einen neuen photomagnetischen Effekt.

D. M. Bose und **P. K. Raha** in Calcutta.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juni 1932.)

Es wird gezeigt, daß durch Lichtabsorption die Suszeptibilität einer großen Zahl paramagnetischer Lösungen vergrößert wird.

Die vorliegende Arbeit enthält einen Bericht über die unter dem Einfluß der Lichtabsorption auftretende Veränderung der Suszeptibilität von Lösungen, die paramagnetische Ionen enthalten. Bisher sind nur qualitative Ergebnisse erzielt worden und die Untersuchung wird fortgesetzt. Aus den vorliegenden Ergebnissen lassen sich schon gewisse interessante Schlüsse über den Mechanismus der Lichtabsorption in den paramagnetischen Verbindungen und deren Lösungen für die Elemente der ersten Übergangsgruppe ziehen; davon wird in der folgenden Arbeit berichtet. Ein vorläufiger Bericht über die Untersuchung wurde in Nature[1]) veröffentlicht. Spätere Versuche haben gezeigt, daß in dieser Mitteilung ein Fehler bezüglich des Vorzeichens der Änderung der paramagnetischen Suszeptibilität, wie sie unter dem Einfluß der Lichtabsorption beobachtet wird, unterlaufen ist. Wir finden in der Mehrzahl der untersuchten Fälle eine Zunahme der Suszeptibilität an Stelle einer Abnahme, wie sie in der besagten Mitteilung festgestellt wurde.

Nehmen wir die Diskussion der folgenden Arbeit vorweg, so können wir feststellen, daß in den hydratisierten Salzen paramagnetischer Ionen und in deren wässerigen Lösungen die absorbierenden Zentren nach der Annahme von Joos[2]) nicht die einfachen paramagnetischen Ionen sind, sondern deren hydratisierte Komplexe, z. B. im Falle des hydratisierten Kupfersulfatkristalls und seiner wässerigen Lösung dienen als absorbierende Zentren die komplexen Ionen. Die Farbe dieser komplexen Ionen rührt von dem Vorhandensein von Absorptionsbanden im sichtbaren Teil ihrer Absorptionsspektren her. Hängt man nun ein kleines Glasgefäß mit dem Kristallpulver oder seiner Lösung an dem Arm einer empfindlichen Torsionswaage in ein stark inhomogenes magnetisches Feld, so kann das Gefäß unter der Wirkung der Lichtabsorption entweder in Ruhe bleiben oder verschoben werden. Im ersteren Falle beweist man dadurch, vorausgesetzt, daß die Anordnung empfindlich genug ist, daß der Vorgang der

[1]) D. M. Bose u. P. K. Raha, Nature **127**, 528, 1931.
[2]) G. Joos, Ann. d. Phys. **81**, 1076, 1926.

Lichtabsorption in diesen paramagnetischen Stoffen nicht von irgendeiner Änderung der magnetischen Momente der absorbierenden Zentren begleitet ist. Findet sich eine Verschiebung, so kann einer der folgenden Effekte eingetreten sein.

1. Die Komplexe werden durch Lichtabsorption unter Vermehrung der freien Energie des Systems aktiviert, wodurch die Elektronenkonfiguration ihrer absorbierenden Zentren verändert wird. Die aktivierten Komplexe können ihren Energieüberschuß als Fluoreszenzstrahlung ausstrahlen oder ihn durch Zusammenstoß mit anderen Molekülen verlieren; solche Zusammenstöße können auch zur Dissoziation des Komplexes oder zu seiner chemischen Reaktion mit anderen Molekülen führen. Die beiden letzten Veränderungsweisen können wir als photochemische bezeichnen; sie sind entweder irreversibel oder reversibel; ersteres, wenn bei der Unterbrechung der Einstrahlung das System in seinem neuen Zustand verharrt, und letzteres, wenn es in seinen Ausgangszustand zurückkehrt. Tritt eine magnetische Veränderung ein, so

a) nimmt bei einem irreversiblen photochemischen Vorgang das aufgehängte Gefäß eine neue Lage im Magnetfeld ein und verbleibt dort, auch wenn die Einstrahlung unterbrochen wird;

b) kehrt bei einer reversiblen Zustandsänderung (die eine reversible photochemische als Spezialfall mit umfaßt) bei der Unterbrechung der Einstrahlung das aufgehängte Gefäß sofort in seine ursprüngliche Gleichgewichtslage zurück. Diese Veränderungsweise wollen wir eine photomagnetische nennen und vor der Hand die Frage offenlassen, ob die beobachtete Änderung des magnetischen Verhaltens nur auf der Bildung aktivierter Komplexe beruht oder auf irgendeiner sekundären reversiblen chemischen Umsetzung.

2. Die Temperatur des Stoffes wird durch Absorption von Strahlung erhöht — dieser Effekt tritt dann besonders hervor, wenn die Substanz starke Absorption im nahen Ultrarot aufweist. Durch eine solche Temperaturerhöhung wird die Suszeptibilität der Substanz verkleinert und das Gefäß wandert in Richtung der von der Torsionswaage ausgeübten Direktionskraft. In diesem Falle erfolgt die Verschiebung nicht sofort, sondern wächst mit der Belichtungsdauer, und nach dem Abschalten der Lichtquelle kehrt das Gefäß ganz allmählich in seine ursprüngliche Lage zurück.

Während aller unserer Untersuchungen sind wir keinem Fall irreversibler photochemischer Zersetzung begegnet. Bei unseren ersten Untersuchungen, bei denen wir das Licht einer 5 Amp.-Bogenlampe auf ein Glasgefäß mit paramagnetischem Kristallpulver abbildeten, konnten wir

eine Abnahme der magnetischen Suszeptibilität infolge von Temperaturänderungen beobachten, selbst wenn die Strahlung durch eine Wasserschicht von 5 cm Dicke gefiltert war. In einigen Fällen ließ sich durch Einführung der Lötstelle eines Thermoelements in das in dem Gefäß eingeschlossene Kristallpulver eine Temperaturerhöhung von 0,5° C nach einer Belichtungsdauer von etwa 15 Minuten feststellen. In der endgültigen Anordnung, die wir hier beschreiben werden, konnte die Suszeptibilitätsänderung infolge von Temperaturerhöhung befriedigend eliminiert werden.

Theorie der benutzten Methode. Ein Volumenelement dv einer Substanz möge sich in dem Magnetfeld H befinden; die Polverbindungsachse sei als x-Achse gewählt, und der Feldgradient möge längs der y-Achse verlaufen. Dann ist die auf das Element wirkende Kraft $f = \chi_s \varrho_s dv H \frac{\partial H}{\partial y}$, wo χ_s die Massensuszeptibilität der Substanz und ϱ_s ihre Dichte bedeuten. Je nach dem Vorzeichen von χ_s ist die Substanz bestrebt, sich in der Richtung des Feldgradienten oder entgegengesetzt zu bewegen. Ist die Probe an dem Arm einer Torsionswaage aufgehängt, so ist der durch das Magnetfeld verursachte Ausschlag Θ gegeben durch

$$\tau\Theta = l\chi_s\varrho_s \int H \frac{\partial H}{\partial y} dv,$$

wo l den Arm der Torsionswaage bedeutet,

$$= l\chi_s\varrho_s v H \frac{\partial H}{\partial y},$$

wenn nun $H \frac{\partial H}{\partial y}$ den Mittelwert dieses Ausdrucks über das Volumen der gegebenen Probe bedeutet.

Ist der Probekörper von einem Gase mit der Massensuszeptibilität χ_g und der Dichte ϱ_g umgeben, so ist

$$\tau\Theta = l(\chi_s\varrho_s - \chi_g\varrho_g) v H \frac{\partial H}{\partial y}$$

mit $\varrho_g = p \cdot \frac{M}{RT}$, also

$$\tau\Theta = l\left(\chi_s\varrho_s - \chi_g \frac{M}{RT} p\right) v H \frac{\partial H}{\partial y}, \qquad (1)$$

wo M das Molekulargewicht des Gases bedeutet. Wird nun durch die Absorption von Licht die Suszeptibilität der Substanz um den Betrag $\Delta\chi_s$ geändert, so verändert sich der Ausschlag um den Betrag $\Delta\Theta$; das läßt sich aber durch eine passende Änderung des Gasdrucks um den Betrag Δp

rückgängig machen. Da es sich nur um geringfügige Änderungen der Suszeptibilität handelt, können wir dadurch, daß wir als umgebendes Gas Sauerstoff wählen, immer den gewünschten Ausgleich herstellen.

Dann ist

$$\tau\Theta = l\left[(\chi_s - \Delta\chi_s)\varrho_s - \chi_g \frac{M}{RT}(p - \Delta p)\right] v H \frac{\partial H}{\partial y}. \tag{2}$$

Subtrahieren wir (1) von (2), so erhalten wir

$$\Delta\chi_s \varrho_s v H \frac{\partial H}{\partial y} = \chi_g \frac{M}{RT} v H \frac{\partial H}{\partial y} \Delta p,$$

also

$$\Delta\chi_s = \frac{\chi_g \cdot \Delta p}{\varrho_s} \frac{M}{RT}. \tag{3}$$

So läßt sich also Vorzeichen und Größe von $\Delta\chi_s$ aus der Kenntnis von χ_g und von Größe und Vorzeichen von Δp ableiten.

Versuchsanordnung. Die benutzte Anordnung besteht aus drei Teilen: 1. aus dem Elektromagneten zur Herstellung des inhomogenen Magnetfeldes, 2. aus der Torsionswaage, an deren Arm der untersuchte Probekörper befestigt ist, und 3. aus der Belichtungsanlage.

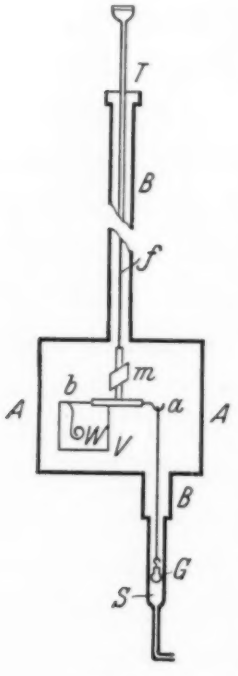


Fig. 1.

1. Wir benutzten einen Weissschen Elektromagneten mittlerer Größe; der elektrische Strom fließt durch wasserdurchflossene isolierte Kupferröhren, wodurch die Temperatur der Polschuhe konstant erhalten wird. Maximal kann durch die Windungen ein Strom von 60 Amp. bei 20 Volt geschickt werden. Der Elektromagnet ist auf Stahlschienen montiert und kann vermittelst eines Schneckentriebes senkrecht zur Polverbindungslinie verschoben werden. Ein am Elektromagneten befestigter Zeiger wandert über eine Skale auf den Tisch, auf dem er steht; auf diese Weise können die Pole des Elektromagneten gegen den Probekörper auf jede gewünschte Entfernung gebracht werden. Es wurden konische Polschuhe mit einem halben Öffnungswinkel von etwa 60^0 benutzt.

2. Die Torsionswaage, an deren Arm der Probekörper aufgehängt wird, wurde völlig in einen Kasten eingeschlossen, um sie vor Luftzug zu bewahren. Die benutzte Anordnung zeigt die Fig. 1.

Der Kasten besteht aus einem rechtwinkligen Messingrahmen AA, der oben und unten durch Messingplatten und an den vier Seiten durch Glas-

platten abgeschlossen ist. In die obere und untere Platte wurden zwei Messingröhren BB eingeschraubt, deren vertikale Achsen etwas gegeneinander verschoben waren. Das obere Rohr trägt den Torsionskopf T, an dem ein 15 cm langer Quarzfaden vom Durchmesser 0,0116 mm mit Siegellack befestigt war. ab ist ein kurzes Stück Streichholz, durch dessen Mitte eine dünne Glaskapillare eingelassen und mit Siegellack befestigt ist. In das Ende dieser Kapillare wurde der Quarzfaden eingeführt und eingekittet. Am Ende a des Stückes ab war ein kleiner Glashaken angebracht; an ihm ist wiederum ein steifer Glasfaden, dessen oberes Ende zu einem Haken gebogen ist, befestigt. Am unteren Ende dieses Fadens befindet sich das kleine Glaskölbchen G, das die zu untersuchende Substanz enthält. An der Verbindungsstelle von ab und der oberen Aufhängung ist ein kleiner Spiegel m angebracht; ein Gegengewicht w aus Kupferdraht läßt sich

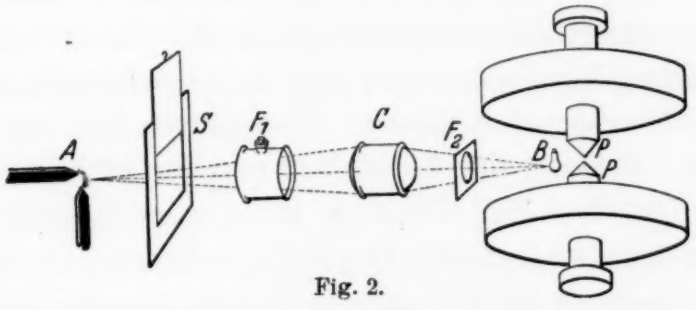


Fig. 2.

längs des Armes ab verschieben, an dessen Ende sich auch ein vertikaler Dämpfer V aus Papier befindet. An das kurze Messingrohr B an der unteren Seite des Kastens ist ein Glasrohr S angekittet, dessen unteres Ende eng genug ist, um zwischen die Polstücke des Elektromagneten zu passen. Am Ende ist es rechtwinklig umgebogen und vermittelst Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen. Erforderlichenfalls kann durch die ganze Apparatur Sauerstoff hindurchgeleitet werden, indem der Gummischlauch an einen Sauerstoffbehälter angeschlossen und der Quetschhahn geöffnet wird. Der Messingkasten steht mit vier Niveauschrauben auf einem Messingrahmen, der auf zwei in die Wand eingelassenen Messingträgern ruht.

3. Die Anordnung zur Belichtung des zu untersuchenden Probekörpers zeigt Fig. 2. A ist eine 5 Amp.-Bogenlampe, deren positiver Pol horizontal steht. Ihr Licht wird durch die Linse C auf das zwischen den Polen des Elektromagneten befindliche Kölbchen B fokussiert. Es geht durch eine in dem Glastrog F_1 enthaltene Filterlösung und ein Glasfilter F_2 hindurch. Eine in einer vertikalen Ebene gleitende Messingplatte S dient als Verschluß; sie kann vom Beobachter vermittelst einer Rollenübertragung

rückgängig machen. Da es sich nur um geringfügige Änderungen der Suszeptibilität handelt, können wir dadurch, daß wir als umgebendes Gas Sauerstoff wählen, immer den gewünschten Ausgleich herstellen.

Dann ist

$$\tau\Theta = l\left[(\chi_s - \Delta\chi_s)\varrho_s - \chi_g \frac{M}{RT}(p - \Delta p)\right] vH\frac{\partial H}{\partial y}. \tag{2}$$

Subtrahieren wir (1) von (2), so erhalten wir

$$\Delta\chi_s \varrho_s vH\frac{\partial H}{\partial y} = \chi_g \frac{M}{RT} vH\frac{\partial H}{\partial y}\Delta p,$$

also

$$\Delta\chi_s = \frac{\chi_g \cdot \Delta p}{\varrho_s}\frac{M}{RT}. \tag{3}$$

So läßt sich also Vorzeichen und Größe von $\Delta\chi_s$ aus der Kenntnis von χ_g und von Größe und Vorzeichen von Δp ableiten.

Versuchsanordnung. Die benutzte Anordnung besteht aus drei Teilen: 1. aus dem Elektromagneten zur Herstellung des inhomogenen Magnetfeldes, 2. aus der Torsionswaage, an deren Arm der untersuchte Probekörper befestigt ist, und 3. aus der Belichtungsanlage.

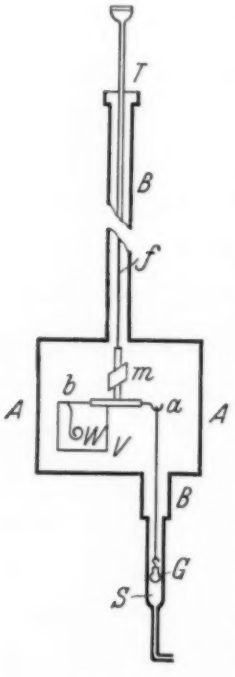


Fig. 1.

1. Wir benutzten einen Weissschen Elektromagneten mittlerer Größe; der elektrische Strom fließt durch wasserdurchflossene isolierte Kupferröhren, wodurch die Temperatur der Polschuhe konstant erhalten wird. Maximal kann durch die Windungen ein Strom von 60 Amp. bei 20 Volt geschickt werden. Der Elektromagnet ist auf Stahlschienen montiert und kann vermittelst eines Schneckentriebes senkrecht zur Polverbindungslinie verschoben werden. Ein am Elektromagneten befestigter Zeiger wandert über eine Skale auf den Tisch, auf dem er steht; auf diese Weise können die Pole des Elektromagneten gegen den Probekörper auf jede gewünschte Entfernung gebracht werden. Es wurden konische Polschuhe mit einem halben Öffnungswinkel von etwa 60^0 benutzt.

2. Die Torsionswaage, an deren Arm der Probekörper aufgehängt wird, wurde völlig in einen Kasten eingeschlossen, um sie vor Luftzug zu bewahren. Die benutzte Anordnung zeigt die Fig. 1.

Der Kasten besteht aus einem rechtwinkligen Messingrahmen AA, der oben und unten durch Messingplatten und an den vier Seiten durch Glas-

platten abgeschlossen ist. In die obere und untere Platte wurden zwei Messingröhren BB eingeschraubt, deren vertikale Achsen etwas gegeneinander verschoben waren. Das obere Rohr trägt den Torsionskopf T, an dem ein 15 cm langer Quarzfaden vom Durchmesser 0,0116 mm mit Siegellack befestigt war. ab ist ein kurzes Stück Streichholz, durch dessen Mitte eine dünne Glaskapillare eingelassen und mit Siegellack befestigt ist. In das Ende dieser Kapillare wurde der Quarzfaden eingeführt und eingekittet. Am Ende a des Stückes ab war ein kleiner Glashaken angebracht; an ihm ist wiederum ein steifer Glasfaden, dessen oberes Ende zu einem Haken gebogen ist, befestigt. Am unteren Ende dieses Fadens befindet sich das kleine Glaskölbchen G, das die zu untersuchende Substanz enthält. An der Verbindungsstelle von ab und der oberen Aufhängung ist ein kleiner Spiegel m angebracht; ein Gegengewicht w aus Kupferdraht läßt sich

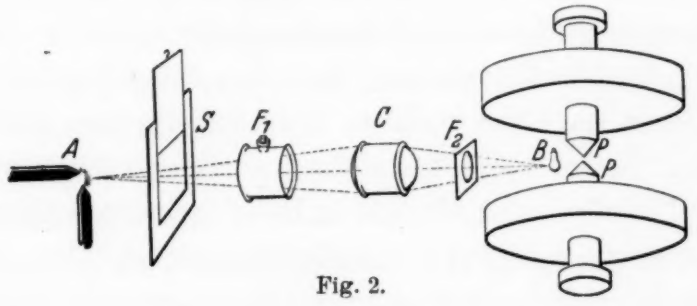


Fig. 2.

längs des Armes ab verschieben, an dessen Ende sich auch ein vertikaler Dämpfer V aus Papier befindet. An das kurze Messingrohr B an der unteren Seite des Kastens ist ein Glasrohr S angekittet, dessen unteres Ende eng genug ist, um zwischen die Polstücke des Elektromagneten zu passen. Am Ende ist es rechtwinklig umgebogen und vermittelst Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen. Erforderlichenfalls kann durch die ganze Apparatur Sauerstoff hindurchgeleitet werden, indem der Gummischlauch an einen Sauerstoffbehälter angeschlossen und der Quetschhahn geöffnet wird. Der Messingkasten steht mit vier Niveauschrauben auf einem Messingrahmen, der auf zwei in die Wand eingelassenen Messingträgern ruht.

3. Die Anordnung zur Belichtung des zu untersuchenden Probekörpers zeigt Fig. 2. A ist eine 5 Amp.-Bogenlampe, deren positiver Pol horizontal steht. Ihr Licht wird durch die Linse C auf das zwischen den Polen des Elektromagneten befindliche Kölbchen B fokussiert. Es geht durch eine in dem Glastrog F_1 enthaltene Filterlösung und ein Glasfilter F_2 hindurch. Eine in einer vertikalen Ebene gleitende Messingplatte S dient als Verschluß; sie kann vom Beobachter vermittelst einer Rollenübertragung

geöffnet und geschlossen werden. Bei einigen Versuchen wurde der Kohlebogen durch eine Quarz-Quecksilberlampe ersetzt. Zur Untersuchung des Einflusses der Lichtabsorption im Ultraviolett wurden die beiden Filter entfernt, der Glaskondensor durch eine Quarzlinse ersetzt und die Substanz in ein Quarzkölbchen gegeben; in das Glasrohr G wurde dazu in der Höhe des Kölbchens ein Loch geblasen und eine Quarzplatte aufgekittet.

Justierung. Der die paramagnetische Lösung enthaltende Glaskolben wird in das Magnetfeld zwischen die Polstücke des Elektromagneten gebracht. Unter Konstanthaltung des Stromes durch den Elektromagneten und des Abstandes zwischen den Polstücken wird die Torsion festgestellt, die nötig ist, um den Lichtfleck in seine ursprüngliche Lage zurückzubringen. Dann wird der Elektromagnet etwas verschoben und die entsprechende Ablesung am Torsionskopf gemacht. Auf diese Weise wird der Probekörper an die empfindlichste Stelle des Feldes gebracht, wo eine geringfügige Stellungsänderung des Elektromagneten eine große Ablenkung des Lichtflecks verursacht. Unter Umständen muß man den Polabstand und den Strom durch den Elektromagneten mehrere Male ändern, ehe eine solche Lage gefunden wird. Befindet sich der Kolben an einer solchen Stelle, so sieht man, daß der Lichtfleck sich niemals in Ruhe befindet, sondern fortgesetzt Schwingungen sehr wechselnder Amplitude ausführt. Es fand sich, daß dies daran lag, daß sich der Kolben in einer fast instabilen Lage im Magnetfeld befand. Jede geringe Störung verursachte eine gekoppelte Schwingung; als Kräfte wirkten dabei das inhomogene Feld auf den Probekörper und die schwache rücktreibende Kraft der Quarzfadenaufhängung des Torsionspendels. Um diesen Effekt zu vermeiden, muß man die Kraft des inhomogenen Feldes auf den Probekörper verkleinern. Das kann man dadurch erreichen, daß man einen Kolben aus diamagnetischem Glas nimmt und ihn mit einer verdünnten Lösung füllt. Das hat den Nachteil, daß die Änderung der Suszeptibilität unter dem Einfluß der Lichtabsorption sehr gering ist und daher unter diesen Umständen keine Ablenkung beobachtet werden kann. Nach verschiedenen Versuchen wurde die folgende Methode benutzt, um die Oszillationen des Probekörpers im Magnetfeld zu unterdrücken. Eine Wismutkugel von etwa demselben Durchmesser wie der Glaskolben wird mit Klebwachs an den Boden des letzteren geheftet. Von einer ziemlich konzentrierten paramagnetischen Lösung im Kolben ausgehend verdünnt man sie so lange, bis die Ablenkung im Magnetfeld zeigt, daß die resultierende Suszeptibilität von dem Kolben mit der Lösung und der Wismutkugel leicht paramagnetisch war. Das kombinierte System wurde an die empfindliche Stelle des Magnetfeldes nach der oben

beschriebenen Methode gebracht und es zeigte sich, daß nun eine kleine Direktionskraft genügte, um den Lichtfleck in seiner Ruhelage festzuhalten, dessen oszillierende Bewegung sehr verringert war; aber niemals befand sich das System ganz in Ruhe.

Die untersuchten Lösungen enthielten Titan-, Chrom-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Cer- und Didymsalze. Die meisten von ihnen hatten starke Absorptionsbanden sowohl im nahen Ultrarot wie auch im sichtbaren Teil ihrer Spektren. Mit einem Kohle- oder Quecksilberdampfbogen als Lichtquelle und unter Verwendung passender Filter wurden die Lösungen mit Licht bestrahlt, dessen Wellenlängen angenähert mit ihren Absorptionsgebieten übereinstimmten. Als Filter wurden benutzt:

1. ein Absorptionsgefäß, das mit Lösungen in einer Schichtdicke von 5 cm beschickt werden konnte. Die benutzten Lösungen waren

A. gesättigte Lösung von Kaliumalaun,

B. Lösung in einer Zusammensetzung, die im Handbuch der Physik Bd. XXI, S. 430 gegeben ist und die alle ultrarote Strahlung jenseits der Wellenlänge 0,78 μ abschneidet,

C. Kupferchloridlösung,

D. Kupfersulfatlösung,

2. die Jenaer Absorptionsgläser BG (3, 4, 7, 9), VG 1, RG (2, 5). Unter der Wirkung der Lichtabsorption wurden die untersuchten Lösungen mit ein paar Ausnahmen, in denen keine Bewegung bei der Lichtabsorption beobachtet wurde, nach den Polstücken hin verschoben. Da der die Lösung enthaltende Kolben mit einer Wismutkugel belastet war, ergab sich im Anfang eine gewisse Schwierigkeit bei der Deutung des Vorzeichens für die entstehende Änderung der Suszeptibilität. In einer vorläufigen Mitteilung an Nature[1]) wurde gesagt, daß infolge von Lichtabsorption diese Lösungen eine Verminderung ihrer Suszeptibilität erleiden. Später wurde durch den folgenden Versuch die Frage nach dem Vorzeichen der Suszeptibilitätsänderung endgültig entschieden.

Unter der Annahme, daß die Ablenkung eine Verminderung der Suszeptibilität bedeutete, versuchten wir, die Größe dieser Änderung zu messen, indem wir die den Kolben umgebende Luft in dem Rohre G durch Sauerstoff ersetzten. Ist bei ausgeschaltetem Licht die auf das aufgehängte System wirkende Kraft in Luft f_1 und in Sauerstoff f_2, so können wir setzen [vgl. (1)]:

$$f_2 = f_1 - \chi_2 \frac{M}{R\,T} p \left[v_s \left(H \frac{\partial H}{\partial y} \right)_s + v_b \left(H \frac{\partial H}{\partial y} \right)_b \right], \qquad (4)$$

[1]) l. c.

wo χ_2 den Unterschied der Massensuszeptibilität von O_2 und Luft bedeutet und v_s und v_b die Volumina sind, die von der Lösung bzw. der Wismutkugel eingenommen werden. Der Ersatz der Luft durch Sauerstoff ist in seiner Wirkung äquivalent einer Verminderung der scheinbaren Suszeptibilität der paramagnetischen Lösung. Hierbei entfernte sich das aufgehängte System von den Polstücken fort, so daß also die Verschiebung des Systems bei der Lichtabsorption nach den Polstücken hin einer Zunahme der Suszeptibilität entsprach. Bevor das eindeutig festgestellt war, benutzten wir immer die Lösung B als Filter, um mit Sicherheit alle Wärmestrahlung abzuschneiden. Daß der beobachtete Effekt nicht durch die Absorption der einfallenden Strahlung durch die Wismutkugel verursacht wurde, wurde dadurch bewiesen, daß die Kugel vor der einfallenden Strahlung geschützt wurde; dabei wurde keine Änderung der beobachteten Ablenkung bemerkt.

Bei einigen Versuchen wurde als Strahlung gefiltertes Sonnenlicht verwendet. Zuerst wurde eine sofort einsetzende Ablenkung des Kolbens auf die Polstücke zu beobachtet, wenn aber die Belichtung einige Zeit gedauert hatte, kroch der Lichtfleck in die Nullage zurück und bewegte sich dann in die entgegengesetzte Richtung. Hier stammte die anfängliche Ablenkung von einem photomagnetischen Effekt, während die darauffolgende einer allmählichen Erhitzung der Lösung infolge der Absorption des starken Sonnenlichtes zuzuschreiben ist.

In Tabelle 1 sind die Meßergebnisse zusammengestellt. Spalte 1 gibt die Lichtquelle an, Spalte 2 die untersuchte paramagnetische Lösung; Spalte 3 die Wellenlängen der selektiven Absorptionsmaxima; die mit (1) bezeichneten Daten stammen von S. Kato, die mit (2) aus dem Handbuch der Physik Bd. XXI, S. 59; Spalte 4 gibt die benutzten Filter an, und Spalte 5 die Wellenlängen der Absorptionsmaxima, in deren Nachbarschaft die Strahlung der Lichtquelle vom benutzten Filter hindurchgelassen wird. Die letzte Spalte bringt die hervorgerufenen Ablenkungen — überall, wo eine Ablenkung auftritt, geschieht sie immer nach dem Elektromagneten zu und stellt daher eine Zunahme der Suszeptibilität dar. Die Skale war im allgemeinen etwa 150 cm vom Spiegel entfernt und ein Ausschlag von etwa 5 mm wird als klein, ein solcher von 15 mm als mittel und von 30 mm als groß bezeichnet.

Diskussion der Versuchsergebnisse. Für ein absorbierendes Gas unter geringem Druck haben wir die folgende Beziehung zwischen der Absorptions- und Emissionswahrscheinlichkeit:

$$N_m B_m^n u_\nu = N_n (B_n^m u_\nu + A_n^m),$$

wo N_m die Zahl absorbierender Zentren im Zustand Z_m, und N_n die Zahl bedeutet, die sich infolge von Absorption der Strahlung von der Dichte u_ν und der Frequenz ν — entsprechend dem Übergang $m \to n$ — im Zustand Z_n befindet.

B_m^n ist die Wahrscheinlichkeit des Übergangs $m \to n$,

B_n^m ist die Wahrscheinlichkeit des durch die Strahlung der Frequenz ν induzierten Übergangs $n \to m$;

A_n^m ist die Wahrscheinlichkeit des spontanen Übergangs $n \to m$.

Für die Absorption durch eine gefärbte paramagnetische Lösung ist nicht bekannt, ob die absorbierte Energie als Fluoreszenzstrahlung emittiert wird. Findet keine photochemische Reaktion statt, so geht der größere Teil der absorbierten Energie durch Zusammenstöße der aktivierten Komplexe mit den Nachbarmolekülen verloren. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, führen wir einen Koeffizienten C_n^m ein, der die Übergangswahrscheinlichkeit vom angeregten zum Grundzustand infolge von Zusammenstößen bedeutet. Wir finden dann

$$N_n = N_m \frac{B_m^n u_\nu}{B_n^m u_\nu + A_n^m + C_n^m}. \tag{5}$$

Betrachten wir den Fall, daß eine Lösung vom Querschnitt 1 sich in einem Abstand von 25 cm von einer Cooper-Hewitt-Quecksilberlampe befindet und dick genug ist, um alle von dem Bogen im Wellenlängengebiet 450 bis 600 mμ emittierte Strahlung zu absorbieren. Nach Coblentz[1]) strahlt diese Lampe eine Energie von 0,0026 Watt/cm^2 auf die Flächeneinheit in 1 m Abstand und 6,7% der Gesamtstrahlung ist in dem genannten Bereich enthalten. Dann ist u_ν für dies Gebiet etwa $9 \cdot 10^{-7}$ erg/cm^3. Aus Absorptionsmessungen, die mit gewissen monochromatischen Dämpfen (genau mit Hg-Dampf) angestellt wurden, ergab sich $B_m^n \sim 10^{18}$ und $A_n^m \sim 10^7$, während B_n^m von derselben Größenordnung ist wie B_m^n. Also sind $B_m^n u_\nu$ und $B_n^m u_\nu$ ungefähr 10^{18}, was groß ist gegen A_n^m. Vernachlässigen wir den Koeffizienten C_n^m, so ist $N_n \sim N_m$, d. h. etwa die Hälfte der absorbierenden Zentren würde sich im oberen Zustand befinden. Sind μ_m und μ_n die magnetischen Momente jedes der Komplexe im Zustand Z_m bzw. Z_n und sind M_I und M_II die magnetischen Momente des absorbierenden Volumens der Lösung vor und nach der Lichtabsorption, so gilt

$$M_\mathrm{I} = N_m \mu_m,$$

$$M_\mathrm{II} = (N_m - N_n)\mu_m + N_n \mu_n = \frac{N_m}{2}\left(\mu_m + \mu_n\right)$$

[1]) W. W. Coblentz, M. J. Dorcas u. C. W. Hughes, Scient. Pap. Bur. of Stand. **21**, 535, 1926, Nr. 539.

Tabelle 1.

1	2	3	4		5	6
Lichtquelle	Untersuchte Lösung	Absorptionsmaxima	Benutzte Filter		Gebiete, in denen Strahlung hindurchgelassen wird	Ausschlag
			Lösung	Glasfilter		
Kohlebogen	Chromichlorid	4300 und 6100 Å (1)	A	BG 9	4300 6100 (wenig)	mittel
				BG 3	4300	„
				BG 4	4300	„
				BG 7	4300 (wenig)	„
				RG 5	nur ultrarot	„
				VG 1	6100 (wenig)	klein
				RG 2	nur ultrarot	mittel
Kohlebogen	Ferrichlorid	7880 Å (2)	A	BG 9	788 (wenig)	mittel
				BG 3	788	„
				VG 1	—	kein
				RG 5	788 (am meisten)	groß
				BG 4	—	kein
				RG 2	788	groß
				BG 7	—	kein
Kohlebogen	Kobaltnitrat	12 500, 5100 Å (1)	A	BG 9	5100	mittel
				BG 3	1250	„
				BG 9 und BG 3	—	kein
Kohlebogen	Nickelchlorid	4050, 6900 Å (2) 12 100 Å	A	BG 9	6900	mittel
				BG 3	12 100	„
				RG 5	6900, 12 100	groß
				RG 2	6900, 12 100	„
				BG 7	12 100 (wenig)	klein
				BG 4	—	kein
				VG 1	—	„

				VG 1	—	kein „
Kohlebogen	Kupfersulfat	8200 Å (2)	A	BG 9 BG 3 RG 2 RG 5 VG 1 BG 7 BG 4	8200 (wenig) 8200 (wenig) 8200 (wenig) 8200 (wenig) — — —	mittel „ „ „ kein „ „
Quecksilber-dampfbogen	Ferrichlorid	7800 Å (2)	B	— BG 3 RG 5	6350 — —	mittel kein „
Quecksilber-dampfbogen	Chromichlorid	4300, 6100 Å (1)	B B C C D D	— BG 3 — BG 3 — BG 3	6100 — 6100 — 6100 —	mittel kein mittel kein mittel kein
Quecksilber-dampfbogen	Titantrichlorid	5010 Å (1)	B	—	5010	kein
Quecksilber-dampfbogen	Didymnitrat, Mischung von $Nd(NO_3)_3$ und $Pr(NO_3)_3$	Große Zahl scharfer Absorptionsbanden im Sichtbaren	B			mittel
Quecksilber-dampfbogen	Cerchlorid [1])	2960, 2550 Å ultraviolett				kein
Quecksilber-dampfbogen	Cuprochlorid [1]) (diamagnetisch)	2870, 2750, 2330 Å (2) ultraviolett				kein

[1]) Die gesamte ultraviolette Strahlung wurde durch eine Quarzlinse auf das die Lösung enthaltende Quarzkölbchen abgebildet.

angenähert. Ist ferner $\mu_m \neq \mu_n$, so würde die Änderung der Suszeptibilität infolge der Lichtabsorption groß sein; eine derart große Änderung ist von uns aber nicht beobachtet worden. Wir müssen daher annehmen, daß für solche Lösungen C_n^m groß ist und von derselben Größenordnung wie B_n^m. Noch der Untersuchung vorbehalten bleibt die Frage, ob der Wert von C_n^m sich sehr voneinander unterscheidet, je nachdem, ob der angeregte Zustand Z_n labil oder metastabil ist.

Die bisher von uns untersuchten paramagnetischen Lösungen lassen sich in zwei Gruppen teilen:

1. diejenigen, in denen das Ion zwei oder mehr Elektronen in der Valenzschale enthält, z. B. Cr^{+++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Cu^{++} usw.,

2. diejenigen, in denen das Ion nur ein Elektron in der Valenzschale enthält, z. B. Ti^{+++} und Ce^{+++}.

S. Kato[1]) hat die Absorptionsspektren von Lösungen mit Ionen untersucht, die zur ersten Übergangsgruppe gehören. Sie hat gezeigt, daß bei denjenigen Ionen, deren Spektren im Dampfzustand untersucht sind, es möglich ist, gewisse Elektronenübergänge mit den Absorptionsspektren dieser Ionen in Lösung in Zusammenhang zu bringen. Die folgende Tabelle ist ihrer Arbeit entnommen.

Tabelle 2.

Ion	Schwerpunkt der Absorption		Übergang	Emission in cm^{-1}	Kopplungseffekt
	in A	in cm^{-1}			
V^{+++}	6100	$164 \cdot 10^2$	$^3F^1 - {}^1D$	11309	5099
	4200	238	$^3F^1 - {}^1G$	18378	5062
V^{++}	8200	122	$^4F^1 - {}^2P^1$	11030	1170
	7660	131	$^4F^1 - {}^2G$	11810	1290
	5600	179	$^4F^1 - {}^2D$	16036	1864
	5400	186	$^4F^1 - {}^2H$	16633	1967
Cr^{+++}	5500	182	$^4F - {}^2G$	14758	3007
	4150	232	$^4F - {}^2H$	20718	2947
Cr^{++}	4500	222	$^5D_0 - {}^3F^1$	19062	3138
	4100	244	$^5D_0 - {}^3G$	21394	3006

Die zweite Spalte der Tabelle gibt die Wellenlängen der Schwerpunkte für die selektiven Absorptionsbanden, die vierte Spalte die Übergänge des Ions im Dampfzustand, mit denen die Absorptionsbande zusammenhängt, die fünfte Spalte die mittleren Frequenzen dieser Übergänge. Die

[1]) S. Kato, Sci. Pap. Inst. Phys. and Chem. Res. **13**, 49, 1930.

letzte Spalte gibt die Differenzen der in der dritten und fünften Spalte aufgeführten Frequenzen zu jedem Absorptionsmaximum. Diese sind ein Maß für den Arbeitsüberschuß, der geleistet werden muß, um den betreffenden Übergang im hydratisierten Ion hervorzurufen; aus Gründen, die wir weiter unten geben werden, wollen wir das den Effekt infolge von l-Kopplung nennen. Es zeigt sich, daß in jedem Falle der Übergang von einem Term höherer Multiplizität zu einem solchen niedrigerer Multiplizität stattfindet. Solche Übergänge sind entweder bei den gasförmigen Ionen nicht beobachtet oder entsprechen sehr schwachen Linien. Ein derartiger Übergang versetzt das Ion in einen metastabilen Zustand. Es ist vernünftig anzunehmen, daß bei denjenigen Ionen der ersten Übergangsgruppe, die mehr als ein Elektron in der Valenzschale besitzen, deren Spektralterme bisher noch nicht analysiert sind, *Absorption im Sichtbaren durch das Ion* in Lösung von Übergängen aus dem stabilen Zustand *höchster Multiplizität nach einem metastabilen geringerer Multiplizität* herrührt.

Wir wollen jetzt ein typisches Ion der ersten Klasse, nämlich Cr^{+++} betrachten und den an ihm beobachteten photomagnetischen Effekt diskutieren. Die Versuche wurden mit einer grünen $CrCl_3$-Lösung, deren Absorptionsmaxima bei 6100 und 4300 Å lagen, ausgeführt. (Die in der Tabelle angegebenen entsprechen der violetten Modifikation.) Sie rühren von den Übergängen $^4F \rightarrow {}^2G$ und $^4F \rightarrow {}^2H$ her. Der Betrag des magnetischen Moments des Cr^{+++}-Ions läßt sich für den Grundzustand und den angeregten Zustand in Bohrschen Magnetonen entweder nach der Hundschen Formel

$$\mu = g\sqrt{j\,(j+1)},$$

oder nach der Boseschen

$$\mu = \sqrt{4\,s\,(s+1)}$$

berechnen. Im folgenden bringen wir die hiernach zu erwartenden Werte in Tabellenform.

Tabelle 3. Cr^{+++}-Ion.

	j	g	$\mu = g\sqrt{j\,(j+1)}$	$\mu = \sqrt{4\,s\,(s+1)}$	
Grundzustand . . .	$^3/_2$	$^2/_5$	0,78	3,8	beobachtet 3,8 — 4,0
Angeregter Zustand					
$^2G^7/_2$	$^7/_2$	$^8/_9$	3,42	1,73	
$^2G^9/_2$	$^9/_2$	$^{10}/_9$	5,53	1,73	
$^2H^9/_2$	$^9/_2$	$^{10}/_{11}$	4,43	1,73	
$^2H^{11}/_2$	$^{11}/_2$	$^{12}/_{11}$	5,5	1,73	

Aus dieser Tabelle geht deutlich hervor, daß das in Lösung befindliche Cr^{+++}-Ion im Grundzustand ein magnetisches Moment besitzt, das durch die Bosesche Formel gegeben wird, was darauf hindeutet, daß nur das resultierende Spinmoment des Ions einen Beitrag zu seinem magnetischen Moment liefert. Infolge irgendeiner Art von Ladungsdurchdringung des Cr^{+++}-Ions mit den umgebenden Wassermolekülen, die wir l-Kopplung nennen wollen, kann sich das Bahnmoment des Ions nicht im Magnetfeld einstellen und ist daher unwirksam. Im angeregten ^2G- bzw. ^4H-Zustand kann zweierlei passieren: 1. die l-Kopplung des Ions mit den umgebenden Wassermolekülen bleibt während der Lichtabsorption bestehen — dann hat das aktivierte Molekül das magnetische Moment $1{,}73\,\mu_B$ was einer Verkleinerung gegenüber dem Ausgangswert $3{,}8\,\mu_B$ entspricht; experimentell wurde dagegen ein Anwachsen der Suszeptibilität beobachtet. 2. kann während der Lichtabsorption die l-Kopplung des Ions mit den umgebenden Wassermolekülen vorübergehend aufgehoben sein, so daß im angeregten Zustand sowohl das Spinmoment wie das Bahnmoment einen Beitrag zum magnetischen Moment des Ions liefern. Für den ^2G-Zustand betragen die Werte für μ 3,42 und $5{,}53\,\mu_B$, für den ^2H-Zustand 4,43 und $6{,}5\,\mu_B$; der mittlere Betrag des magnetischen Moments ist für das Ion im angeregten Zustand daher höher, was mit unseren experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

Bei den übrigen paramagnetischen Lösungen dieser Klasse, mit Ionen von größerer Multiplizität als zwei läßt sich die beobachtete Vergrößerung des magnetischen Moments durch Lichtabsorption ebenfalls der Lösung der l-Kopplung zwischen den Ionen und den umgebenden Molekülen zuschreiben.

Die von uns zur Erklärung des beobachteten photomagnetischen Effekts eingeführte Annahme einer l-Kopplung zwischen einem paramagnetischen Ion und den assoziierten Molekülen und der Lösung dieser Kopplung durch Lichtabsorption hat zur Entdeckung einer sehr interessanten Beziehung zwischen den Lagen der Absorptionsmaxima einer paramagnetischen Lösung und dem magnetischen Moment des Komplexions geführt. Diese Beziehung wird in einer folgenden Arbeit diskutiert.

An Lösungen mit Ti^{+++}- und Ce^{+++}-Ionen, die nur ein Elektron in ihrer Valenzschale enthalten, konnten wir überhaupt keine Änderung der Suszeptibilität infolge von Lichtabsorption feststellen. Beim Ce^{+++}-Ion mag dies daran liegen, daß das Fokussieren der ultravioletten Strahlung der erforderlichen Wellenlänge auf den die Lösung enthaltenden Quarzkolben Schwierigkeiten macht.

Das Ti^{+++}-Ion hat zwei Gebiete selektiver Absorption mit den Maxima 6100 und 5200 Å, die den beiden starken Hg-Linien 5790 und 5461 Å sehr nahe liegen. Es gibt zwei mögliche Erklärungen für das Fehlen jeglicher Ablenkung, wenn eine $TiCl_3$-Lösung in einem inhomogenen Magnetfeld mit einem Hg-Bogen bestrahlt wird: 1. Das mittlere Moment des Ti^{+++}-Ions im angeregten Zustand unterscheidet sich nicht merklich von dem des im Grundzustand befindlichen Ions, oder 2., da die Übergänge zwischen zwei Zuständen gleicher Multiplizität, nämlich zwischen Dublettzuständen stattfinden, ist der angeregte Zustand des Ti^{+++} labil; für ein solches Ion kann der Wert von C_n^m groß gegenüber demjenigen für Ionen wie Cr^{+++} usw. sein, bei denen der angeregte Zustand metastabil ist. Dies würde die Zahl N_n der im aktivierten Zustand befindlichen Ionen erheblich vermindern [vgl. Gleichung (5)].

Zusammenfassung. Die vorliegende Arbeit ist ein Bericht über einen photomagnetischen Effekt, der an paramagnetischen Lösungen während der Absorption von Licht beobachtet wird. Es wird eine Anordnung beschrieben, bei der ein, die stark paramagnetische Lösung enthaltender, kleiner Glaskolben an dem Arm einer empfindlichen Torsionswaage in einem stark inhomogenen Magnetfeld aufgehängt ist. Die von diesem Feld auf die Lösung ausgeübte Kraft wird dadurch kompensiert, daß unter dem Glaskolben eine Wismutkugel geeigneter Größe angebracht wird.

Es zeigt sich, daß unter der Wirkung der Lichtabsorption Lösungen, die die Ionen Cr^{+++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Cu^{++} usw. enthalten, eine Zunahme ihrer Suszeptibilität aufweisen. Lösungen mit den Ionen Ti^{+++} und Ce^{+++} zeigen keine Ablenkung.

Es wird eine theoretische Deutung des beobachteten Effekts gegeben. Es wird angenommen, daß die paramagnetischen Ionen als hydratisierte Komplexe in der Lösung vorhanden sind und daß die Bahnmomente dieser Ionen teilweise durch Wechselwirkung mit den assoziierten Wassermolekülen festgehalten werden (*l*-Kopplung). Durch die Lichtabsorption wird die *l*-Kopplung zeitweilig gelöst und die beobachtete Zunahme der Suszeptibilität rührt nun außer von den Spinmomenten auch von den Bahnmomenten her, die jetzt zum gesamten magnetischen Moment des Ions beitragen.

Über die Natur der Absorptionszentren in Kristallen und Lösungen, die paramagnetische Ionen enthalten und über den Mechanismus ihrer Lichtabsorption.

Von **D. M. Bose** und **S. Datta** in Calcutta.

(Eingegangen am 20. Juni 1932.)

In der vorangehenden Arbeit wurde gezeigt, daß Lösungen paramagnetischer Salze, die entweder im nahen Ultrarot oder im Sichtbaren starke Absorptionsbanden besitzen, im allgemeinen infolge von Lichtabsorption eine Zunahme ihrer paramagnetischen Suszeptibilität erleiden. Für eine $CrCl_3$-Lösung wurde unter Zuhilfenahme der Katoschen Hypothese, daß die beiden Gebiete selektiver Absorption bei 6100 und 4300 Å den Übergängen $^4F \rightarrow {}^2G$ und $^4F \rightarrow {}^2H$ entsprechen, gezeigt, daß sich die Zunahme der Suszeptibilität erklären läßt, und zwar wird sie auf eine Lösung der l-Kopplung zwischen dem Cr^{+++}-Ion und den umgebenden Wassermolekülen beim Übergang des Ions vom ^4F in den höheren metastabilen Zustand zurückgeführt.

In der vorliegenden Arbeit sollen nun diese absorbierenden Zentren und der Mechanismus ihrer Lichtabsorption einer eingehenden Diskussion unterworfen werden. Ladenburg[1]) hat als erster versucht, auf Grund der Bohrschen Theorie des Atombaus eine Erklärung für die tiefe Färbung zu geben, die im allgemeinen die Verbindungen derjenigen Elemente zeigen, die den verschiedenen Übergangsgruppen und der Gruppe der seltenen Erden angehören. Seine Erklärung kann man folgendermaßen darstellen. In der Reihe der Elemente von Sc bis Cu wird die 3 d-Schale aufgefüllt, während die Zahl der im 4 s-Niveau befindlichen Elektronen zwei bleibt wie beim Ca. Wegen des geringen Unterschiedes der Bindungsenergien können in den betreffenden Atomen Elektronen sowohl im 3 d- wie im 4 p-Niveau gebunden werden, so daß Absorption im Sichtbaren einen Übergang zwischen den beiden hervorrufen kann. Analog liegt der Fall für die Atome der Palladium- und Platingruppe, während bei den Salzen der seltenen Erden die 4 f-Schale innerhalb des vollständigen 5 s, p-Oktetts vervollständigt wird.

Nun wurde vom chemischen Standpunkt aus in vielen Fällen angezweifelt, ob das freie Ion Träger des Farbeffekts war, da z. B. wasserfreies $CuSO_4$ farblos ist, während das hydratisierte Salz und seine wässerige

[1]) R. Ladenburg, Die Naturwissensch. **8**, 5, 1920.

Lösung blau gefärbt sind. Fajans[1]) und Joos[2]) betrachten den Komplex $[Cu, 4\,H_2O]^{++}$ an Stelle des einfachen Cu^{++}-Ions als absorbierendes Zentrum. Joos zeigte ferner, daß die meisten der betrachteten paramagnetischen Salze mit einer stöchiometrischen Menge Kristallwasser kristallisieren, gewöhnlich mit sechs Wassermolekülen. Die Farbe dieser hydratisierten Salze stimmt in der Mehrzahl der Fälle mit der ihrer Lösungen überein. Dementsprechend kann man es als wahrscheinlich ansehen, daß in der Lösung dieselben Komplexe vorhanden sind, wie in den hydratwasserhaltigen Kristallen. Noch ein anderer Umstand spricht für das Vorhandensein komplexer Ionen, daß nämlich in einigen Fällen die hydratisierten Komplexe durch Ammoniakate unter entsprechender Farbänderung ersetzt werden können; als Beispiel bringen wir die Bildung des Komplexes $[Cu\,(NH_3)_4]^{++}$. Es ist üblich, derartige hydratisierte Salze als zur Klasse der Komplex- oder Koordinationsverbindungen zugehörig zu betrachten. Einen weiteren Beweis für die Existenz dieser Komplexe bilden die Untersuchungen von Dreisch[3]). Er hat gefunden, daß bei gewissen Gläsern, die durch metallische Ionen gefärbt sind, das Absorptionsspektrum dem einer wässerigen Lösung mit demselben Ion sehr ähnlich ist, z. B. ist das Absorptionsspektrum von Kupferoxydglas sehr ähnlich denen von wässerigen Kupfersulfat-, Cuprichlorid-, Cupriacetat- usw. Lösungen, wobei die Absorptionsmaxima an derselben Stelle liegen. Ganz entsprechend ist die ultrarote Absorption in Kobaltglas dieselbe, wie die von in HCl gelöstem Kobaltochlorid.

Ferner weist Joos[4]) darauf hin, daß die Hundsche Theorie zwar mit sehr viel Erfolg die magnetischen Momente für die Ionen der Gruppe der seltenen Erden vorauszusagen gestattet, daß sie aber bei den hydratisierten Salzen und Lösungen, die zur ersten Übergangsgruppe gehören, versagt. Er betrachtet dies als einen weiteren Beweis für seine Theorie, daß die Ionen dieser Elemente als hydratisierte Komplexe auftreten.

Auf Grund aller dieser Überlegungen erscheint die Joossche Hypothese, daß in dieser Klasse paramagnetischer Verbindungen die absorbierenden Zentren nicht einfache Ionen, sondern Komplexe sind, sehr einleuchtend. Da die Kräfte, durch die die assoziierten Moleküle an das Zentralion gebunden werden, sehr schwach sind, scheint es auch sehr verständlich, daß die optischen und magnetischen Eigenschaften dieser Komplexe weit-

[1]) K. Fajans, Die Naturwissensch. **11**, 165, 1926.
[2]) G. Joos, Ann. d. Phys. **81**, 1076, 1926.
[3]) Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **40**, 714, 1927.
[4]) G. Joos, l. c.

gehend durch die des koordinierenden paramagnetischen Ions bestimmt sind. Der Fall ist ganz analog dem, daß die Bandenabsorptionsspektren eines Moleküls im Sichtbaren hauptsächlich durch den Übergang des absorbierenden Elektrons bestimmt sind, der von gewissen Änderungen des Schwingungs- und Rotationsquantenzustandes des Moleküls begleitet ist. Für ein hydratisiertes paramagnetisches Ion scheint es, da das Wassermolekül im sichtbaren Teil des Spektrums keine Absorption besitzt, plausibel, anzunehmen, daß die Lichtabsorption hauptsächlich durch einen Elektronenübergang im paramagnetischen Ion selbst bestimmt ist. Die Dipole der Wassermoleküle im Komplex, die mit ihrem negativen Pol auf das Ion hin gerichtet sind, verursachen ein zentralsymmetrisches Feld. Dadurch kann die Absorptionslinie des Ions verschoben und auch verbreitert werden. Diese Betrachtung findet aber nicht die Zustimmung von Joos; nach ihm existiert keinerlei Ähnlichkeit zwischen den Absorptionsspektren des Ions und des Komplexes. Als Beispiel[1]) bringt er Untersuchungen am Funkenspektrum des Titans, nach denen der Grundzustand des Ti^{++}-Ions $3\,^3F_2$, entsprechend einer Wellenlänge 1300 Å und der des Ti^{+++}-Ions $3\,^2D_2$, entsprechend einer Wellenlänge von 780 Å ist, während der Ti^{+++}-Komplex stark im Sichtbaren absorbiert.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird gezeigt werden, daß man bei denjenigen paramagnetischen Ionen, deren Spektralterme im gasförmigen Zustand bekannt sind, gewisse dieser Elektronenübergänge mit den Absorptionsspektren von Lösungen und Kristallen, die dies Ion enthalten, in Zusammenhang bringen kann. Den Ausgangspunkt unserer Diskussion wird der Zusammenhang bilden, der sich zwischen den Absorptionsspektren eines Alkalihalogenmoleküls in verschiedenen Zuständen, als Dampf, in Lösung oder als Kristall herausgestellt hat. Eine theoretische Deutung der Beobachtungen wurde für die Absorption im Dampf und in der Lösung von Franck und Scheibe[2]), im Kristall von Herzfeld und Wolf[3]) gegeben. Der Unterschied zwischen dieser Absorption und der von uns betrachteten liegt darin, daß das absorbierende Zentrum dort ein Halogen-Anion ist, von dem durch die Lichtabsorption das angefügte Elektron wieder befreit wird, während es sich bei uns um ein Kation handelt, in dem durch die Lichtabsorption ein äußeres Elektron in ein höheres Quantenniveau gebracht wird. Die in diesem letzteren Falle zu leistende zusätzliche Arbeit wird sich als völlig anders geartet erweisen. Wir haben sie in der

[1]) G. Joos, Phys. ZS. **29**, 117, 1928.
[2]) J. Franck u. G. Scheibe, ZS. f. phys. Chem. **13**, 22, 1928.
[3]) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, Ann. d. Phys. **78**, 35, 1925.

vorangehenden Abhandlung als die Arbeit bezeichnet, die nötig ist, um die l-Kopplung des Ions mit den assoziierten Wassermolekülen zu überwinden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird der Einfluß der l-Kopplung, der sich durch eine Verminderung des magnetischen Momentes des paramagnetischen Ions und in einer Verschiebung seines Absorptionsspektrums bemerkbar macht, eingehend besprochen werden. Es wird sich zeigen, daß das selbe paramagnetische Ion bei der Assoziation mit verschiedenen Koordinationsgruppen je nach der Stärke der koordinativen Bindung verschiedene magnetische Momente haben wird, mit einer entsprechenden Veränderung in der Lage der Absorptionsmaxima im Spektrum.

Im dritten Teil werden einige bei tiefen Temperaturen an paramagnetischen Kristallen beobachtete Erscheinungen besprochen werden.

Teil I.

Betrachten wir die optische Dissoziation von Joddampf und den Alkalijodiden im Dampfzustand, in Lösung und als Kristall. Das Ergebnis der experimentellen Untersuchungen ist in Tabelle 1 zusammengestellt; Spalte I gibt den Beginn der kontinuierlichen Absorption, die zwei Maxima aufweist; deren Wellenlängen bringt die Spalte II, Spalte III deren Frequenzdifferenz.

Tabelle 1.

		(I)	(II)		(III)	$\Delta\nu(^2P_2 - {}^2P_1)$
1.	Jod	4995	—	—	—	7600 cm^{-1}
2.	NaJ (Dampf) .	3900	3240	2580	8000 cm^{-1}	—
3.	J^- (Lösung) .	2260	2250	1920	8000 „	—
4.	KJ (Kristall) .	2190	2190	1875	7380 „	—

Die der absorbierten Wellenlänge entsprechende Energie genügt, um zu dissoziieren:

1. das Jodmolekül in zwei Jodatome, das eine im $^2P_1$-, das andere im $^2P_2$-Zustand;

2. das NaJ-Molekül in ein Na-Atom und ein J-Atom, entweder im $^2P_1$- oder im $^2P_2$-Zustand;

3. das J^--Ion in ein freies Elektron und ein Jodatom, entweder im $^2P_1$- oder im $^2P_2$-Zustand;

4. das J^--Ion im Kristallgitter und gleichzeitig das in Freiheit gesetzte Elektron zu einem benachbarten K^+-Ion zu überführen, das J-Atom entweder im $^2P_1$- oder im $^2P_2$-Zustand zurücklassend.

Aus 1. und 2. sind die Dissoziationswärmen des J_2- bzw. Na J-Moleküls berechnet worden und es hat sich gezeigt, daß sie gut mit den aus thermischen Daten gewonnenen Werten übereinstimmen.

Die beiden anderen Dissoziationsfälle wollen wir eingehend betrachten.

3. Dissoziation des J^--Ions in Lösung.

Franck und Scheibe[1]) haben die folgende Gleichung für die Arbeit aufgestellt, die nötig ist, um das überzählige Elektron vom J^--Ion abzutrennen:

$$h\nu = E + H + P - S - S', \tag{1}$$

wo E = Elektronenaffinität eines J-Atoms im Dampfzustand = 71 kcal;
H = Hydratationsarbeit eines J^--Ions = 61 kcal;
P = Potentielle Energie der sechs Wasserdipole, deren positive Pole alle auf das J^--Ion zu gerichtet sind = 7,5 kcal;
S = Lösungswärme eines J-Atoms = 5 kcal;
S' = Lösungswärme eines Elektrons.

Mit einem angemessenen Wert für S' ist die Gleichung befriedigt und liefert den Wert 124 kcal für $h\nu$. In diesem Falle ist wegen den von den Wassermolekülen ausgeübten elektrostatischen Kräften ein Arbeitsüberschuß A = (124 — 71) kcal pro g-Ion notwendig, um das Elektron vom J^--Ion zu entfernen.

4. Die Kristalle der Alkalihalogenide gehören dem kubischen System an und Herzfeld und Wolf[2]) haben die folgende Gleichung für den Energieinhalt des absorbierten Lichtes vorgeschlagen:

$$h\nu = E + Q - J, \tag{2}$$

wo E = Elektronenaffinität des Halogenions = 71 kcal;
Q = Coulombscher Anteil der Gitterenergie = $1{,}74\, Ne^2/r$ = 163 kcal;
J = Ionisationspotential des Alkaliatoms = 99,5 kcal.

Unter Benutzung dieser Werte errechnete sich die Wellenlänge zu 2120 Å; das stimmt ganz gut mit dem beobachteten Wert 2190 Å überein. Auch hier muß wegen des elektrischen Feldes im Kristallgitter ein Arbeitsüberschuß zur Abtrennung des Elektrons von dem im Kristallverband befindlichen J^--Ion geleistet werden.

Wir wollen jetzt zu der Betrachtung der Absorptionsspektren der in Lösungen oder im Kristall vorliegenden paramagnetischen Ionen übergehen. Ehe wir auf die experimentellen Tatsachen eingehen, wollen wir feststellen, welcher Art die Extrakräfte sind, die beim Vorgang der Lichtabsorption überwunden werden müssen. In einem hydratisierten Ion geschieht die Absorption durch ein Valenzelektron, das von einer stabilen

[1]) l. c.
[2]) l. c.

Bahn in eine höhere springt. Da dies nicht die Abtrennung des Elektrons von seinem Ion bedingt, kommt keine der für das Halogenion betrachteten Kräfte hier in Frage. Die Art dieser wirkenden Kraft wird durch die folgende Betrachtung klar werden.

In einem isolierten paramagnetischen Ion oder in einem, dessen magnetisch wirksame Elektronen vor dem Einfluß der Nachbarmoleküle durch eine Oktettschale beschirmt sind (wie etwa bei einem zur Gruppe der seltenen Erden gehörenden Ion), beträgt das magnetische Moment in Bohrschen Magnetonen nach der Hundschen Formel

$$\mu = g\sqrt{j(j+1)}; \tag{3}$$

ist der Einfluß der benachbarten Ionen und Moleküle auf das paramagnetische Ion stark genug, so geht die Kopplung zwischen dem resultierenden Spin- und Bahnmoment im Ion verloren und sein magnetisches Moment ist durch die van Vleckschе Formel

$$\mu = \sqrt{4s(s+1)+l(l+1)} \tag{4}$$

gegeben; kann sich ferner infolge von Ladungsdurchdringung zwischen paramagnetischem Ion und seinen Nachbarn sein Bahnmoment nicht mehr in einem Magnetfeld einstellen, so ist dessen Beitrag zum gesamten magnetischen Moment des Ions nach Stoner[1]) kleiner als der soeben gegebene theoretische Wert, und das Moment des Ions wird zwischen den Werten liegen, die durch Formel (4) und eine von Bose vorgeschlagene Formel gegeben sind; diese Formel ist unter der Annahme abgeleitet, daß nur das Spinmoment wirksam ist, und lautet

$$\mu = \sqrt{4s(s+1)}. \tag{5}$$

Diese Betrachtung führt uns zu der Annahme, daß die zusätzliche Kraft, die überwunden werden muß, damit ein hydratisiertes paramagnetisches Ion durch Lichtabsorption in einen angeregten Zustand übergehen kann, von dieser l-Kopplung stammt; wir wollen die von dieser Kraft geleistete Arbeit A nennen.

Bedeuten W_1 und W_2 die Energien eines isolierten paramagnetischen Ions im Grund- und angeregten Zustand, A_1 und A_2 die Verminderung der potentiellen Energie des Ions in den beiden Zuständen infolge der l-Kopplung; sei ferner ν_0 die Frequenz der Absorption des isolierten Ions und ν die des hydratisierten Ions, so haben wir die folgenden Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} h\nu_0 &= W_2 - W_1, \\ h\nu &= (W_2 - A_2) - (W_1 - A_1) = h\nu_0 - (A_2 - A_1), \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

und je nachdem $A_1 \gtrless A_2$, ist $\nu \gtrless \nu_0$.

[1]) E. C. Stoner, Phil. Mag. **8**, 254, 1929.

Ohne in eine nähere Diskussion eintreten zu wollen, fügen wir zwei Bemerkungen über die Art und die Reichweite der durch die l-Kopplung bedingten Kräfte an:

1. Die mit dem paramagnetischen Ion assoziierten Wassermoleküle sind an dieses vornehmlich durch elektrostatische Kräfte gebunden. Infolge thermischer Bewegung führen sie gegen das Zentralion irgendeine Art von Schwingungen aus. Ist die Energie u dieser Schwingungen größer als die Kopplungsenergie A, so wird die Kopplung dadurch aufgehoben. In jedem Augenblick ist die Zahl der hydratisierten Ionen, in denen Kopplung vorhanden ist,

$$n = n_0 C \int_{u=0}^{u=A} e^{-\frac{u}{kT}} dr, \tag{7}$$

wo n_0 = Gesamtzahl der vorhandenen hydratisierten Ionen, r = der in dem Ausdruck für u vorkommende Parameter.

Die Folge hiervon ist, daß mit sinkender Temperatur n zunimmt und das effektive Moment des hydratisierten Ions sich dem durch (5) gegebenen Grenzwert nähert. Der Einfluß einer derartigen Temperaturerniedrigung wird in Teil III betrachtet werden.

2. Da der Grundzustand der stabile ist, weisen alle n_1 hydratisierten Ionen, deren Oszillationsenergie $u_1 < A_1$ ist, l-Kopplung auf. Infolge von Lichtabsorption wird diese Kopplung gelöst, das Ion geht in einen höheren Quantenzustand über und ist vorübergehend frei. Blieben die Ionen für immer im höheren Zustand, so würde eine Anzahl n_2 von ihnen, deren Oszillationsenergie $u_2 < A_2$ wäre, wiederum mit den assoziierten Wassermolekülen gekoppelt werden. Der obere Zustand ist aber labil oder metastabil, und während Kopplung eintritt, kehrt die Mehrzahl der Komplexe in den stabilen Grundzustand zurück und die l-Kopplung wird nur in einem Bruchteil α der im oberen Zustand vorhandenen n_2 Komplexe wirklich zustande kommen. Das ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß in dem letzteren Zustand die pro Komplex durch die l-Kopplung geleistete effektive Arbeit nicht A_2, sondern βA_2 beträgt, wo $\beta < 1$ ist. Der Ausdruck für die Frequenzverschiebung lautet nun [1]) $h(\nu - \nu_0) = A_1 - \beta A_2$, so daß selbst für $A_2 \sim A_1$, $\nu > \nu_0$ wird.

[1]) Der experimentelle Nachweis dafür, daß durch Lichtabsorption die l-Kopplung aufgehoben und das paramagnetische Ion vorübergehend frei wird, wurde in der vorangehenden Arbeit geführt. Die dort gemachte Annahme, daß das Ion, solange es im oberen Zustand verharrt, keine l-Kopplung erleidet, muß entsprechend der hier gegebenen Diskussion modifiziert werden.

Wir sind jetzt in der Lage, die Ergebnisse der Absorptionsmessungen an paramagnetischen Ionen zu deuten.

Absorption durch das Ion Ce^{+++}. Der Komplex $[Ce, 6\,H_2O]^{+++}$ tritt sowohl in Lösung als auch in Kristallen auf. Das Spektrum des Ce^{IV} ist von Gibbs und White[1]) und von Badami[2]) untersucht worden. Das Absorptionsspektrum des $CeCl_3$ in Lösung ist von uns untersucht worden. Die Absorptionsspektren der Mischkristalle von Cer- und Lanthan-Äthylsulfat und -Chlorid sind von Freed[3]) untersucht worden. Das La^{+++}-Ion zeigte in dem untersuchten Gebiet keinerlei Absorption und wurde als Verdünnungsmittel benutzt. In diesen Kristallen sind sowohl das Ce^{+++}-Ion als auch das La^{+++}-Ion von sechs Wassermolekülen umgeben. Unter diesen Umständen ist kein großer Unterschied im Absorptionsspektrum des Komplexes $[Ce, 6\,H_2O]^{+++}$ in Lösung und im Kristall zu erwarten.

Tabelle 2.

Emissionslinien des Ce^{IV}	Übergänge	Absorptionsspektrum von		
		(1)	(2)	(3)
27782	$4\,^2F_{5/2}$—$5\,^2D_{5/2}$	2970	—	3020
2456,8	$4\,^2F_{5/2}$—$5\,^2D_{3/2}$	2550—2500	2620—2510	2600—2550
2430,2	$5\,^2D_{3/2}$—$6\,^2P_{1/2}$	2410—2350	2430—2330	2480—2430
2350	$5\,^2D_{5/2}$—$6\,^2P_{3/2}$	2250—2200	2225—2175	2300 (diffus)
2180,7	$5\,^2D_{3/2}$—$6\,^2P_{3/2}$	2105	—	—

(1) Lösung von $CeCl_3$ in Wasser. Für die erste Absorptionsbande wird eine Verdünnung von m/50 benutzt, für die übrigen m/1000.
(2) Mischkristalle von $La^{+++}Ce^{+++}(C_2H_5SO_4)_3\,9\,H_2O$.
(3) Mischkristalle von $La^{+++}Ce^{+++}Cl_3,\,6\,H_2O$.

Wir wollen die Wellenlängen des Anfangs der beiden ersten Absorptionsbanden mit denen der entsprechenden Emissionslinien vergleichen (vgl. Tabelle 2). Es zeigt sich, daß die ersteren nach der langwelligen Seite verschoben sind. Die beobachteten Verschiebungen lassen sich unter der Annahme erklären, daß der gemeinsame Grundzustand dieser beiden Banden $4\,^2F_{5/2}$ ist. Hund setzt dies als Grundzustand des Ce^{+++}-Ions und berechnet unter Benutzung seiner Formel das magnetische Moment des Ions zu $2{,}54\,\mu_B$, was mit dem von de Haas und Gorter[4]) experimentell bestimmten Wert ausgezeichnet übereinstimmt. Für den Grundterm gilt daher die

[1]) R. C. Gibbs u. H. E. White, Phys. Rev. **33**, 157, 1929.
[2]) J. S. Badami, Proc. Lond. Phys. Soc. **43**, 53, 1931.
[3]) S. Freed, Phys. Rev. **38**, 2123, 1931.
[4]) W. de Haas u. C. J. Gorter, Proc. Amsterdam **33**, 949, 1930.

Hundsche Annahme einer Kopplung zwischen dem Spin- und Bahnmoment des Ions zu einem resultierenden Vektor j und deswegen ist die Energie A der l-Kopplung des Ce^{+++} im $4F$-Zustand zu vernachlässigen. Im angeregten $5\,^2D$-Zustand befindet sich das Valenzelektron außerhalb des $5\,s,p$-Oktetts und ist dem koppelnden Einfluß der Wassermoleküle ausgesetzt; hier ist infolgedessen $A_2 \neq 0$ und $\beta A_2 > A_1$. Wir müssen daher für einen derartigen Übergang $\nu < \nu_0$, also $\lambda > \lambda_0$ erwarten.

Sowohl Gibbs und White als auch Badami haben diese beiden Linien den Übergängen $6\,^2S_{1/2} - 6\,^2P_{1/2,\,3/2}$ zugeschrieben, aber unsere Beobachtungen stimmen besser mit den in der Tabelle gegebenen Zuordnungen überein. Für die verbleibenden drei Absorptionsbanden haben wir die von Badami vorgeschlagenen Übergänge angenommen. Bei diesen liegt das emittierende Elektron sowohl im Anfangs- wie im angeregten Zustand außerhalb des $5\,s,p$-Oktetts; es ist daher in beiden Zuständen der l-Kopplung durch die assoziierten Wassermoleküle ausgesetzt, und nach dem, was wir in unserer vorausgeschickten Diskussion festgestellt haben, folgt, daß wir $\nu > \nu_0$ zu erwarten haben, d. h. die Absorption wird nach der Seite kurzer Wellen verschoben. Unsere Beobachtungen stimmen damit überein, wie auch im allgemeinen die von Freed. Freed hat auch beobachtet, daß bei der Abkühlung der Kristalle auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs die meisten Absorptionsbanden nach Violett verschoben erscheinen. Auf diese Verschiebung wollen wir im letzten Teil eingehen.

Absorptionsspektrum des Ions Ti^{+++}. Russell und Lang[1]) haben die Wellenlängen einer großen Zahl von Linien des Ti^{IV} ausgemessen und aus ihnen die zugehörigen Termwerte berechnet. Kato fand in einer $TiCl_3$-Lösung ein selektives Absorptionsmaximum bei 5100 und eine kontinuierliche Absorption, die bei 2535 Å einsetzt. Wir haben versucht, im Anschluß an die von Russell und Lang im Sichtbaren gefundenen Wellenlängen weitere Absorptionsbanden in einer Lösung von $TiCl_3$ in überschüssigem HCl zu entdecken. Als kontinuierliche Lichtquelle benutzten wir einen Nernststift für das Sichtbare und ein Wasserstoffrohr für das Ultraviolett. In der Tabelle 3 stellen wir die von Russell und Lang gefundenen Emissionslinien zusammen und vergleichen sie mit dem Absorptionsspektrum der Lösung.

Die beiden ersten eingeklammerten Linien sind im Emissionsspektrum nicht beobachtet worden, da sie die Auswahlregeln verletzen; aber sie

---

[1]) H. N. Russell u. R. J. Lang, Astrophys. Journ. **66**, 13, 1927.

Tabelle 3.

Emission in Å	Intensität	Übergang	Selektive Absorption	Kontinuierliche Absorption	Verdünnung
[6440]	—	$4\,D_3$—$5\,S_1$	6200—6000	—	$^1/_{50}$ mol.
[6410]	—	$4\,D_2$—$5\,S_1$		—	—
5492	6	$5\,S_1$—$5\,P_1$	5300—5100	—	—
5398	8	$5\,S_1$—$5\,P_2$		—	—
4647	3	—	—	—	—
4403	2	—	—	—	—
3576	4	—	—	—	—
3441	3	—	—	3100	—
2957	4	—	—	—	—
2937	5	—	—	—	—
2547	12	—	—	—	—
2541	8	—	—	2400	$^1/_{1000}$ mol.

entsprechen der ersten von uns gefundenen Absorptionsbande. Die im Gebiet 4647 bis 2937 Å liegenden Emissionslinien haben geringe Intensität und liegen ziemlich dicht beisammen. In einer verdünnten Lösung ist dies Gebiet durchsichtig; bei Benutzung einer konzentrierten Lösung wird eine kontinuierliche Absorptionsbande beobachtet, die wahrscheinlich durch die Verbreiterung der einzelnen Banden mit steigender Konzentration der Lösung entsteht.

Als Grundterm des Ti^{IV} hat sich $3\,D_2$ ergeben, mit $\nu = 348817\ cm^{-1}$. Die erste von uns gefundene Absorptionsbande kommt durch einen Übergang zustande, der als Ausgangsterm $4\,D_3$ ($\nu = 152023\ cm^{-1}$) hat. Der Energieunterschied des Ions in diesen beiden Zuständen $3\,D_2 - 4\,D_3$ entspricht 24,4 Elektronenvolt. Es ist nicht klar, welcher Art die von den assoziierten Wassermolekülen (es kann sich auch um den in der Lösung vorhandenen Überschuß an Cl^--Ionen handeln) ausgeübte Kraft ist, die diesen Übergang hervorrufen kann. Es ist dieser große Unterschied zwischen der Frequenz des Grundterms des Ti^{IV} und der der Absorption im Sichtbaren des Ti^{+++}-Ions in Lösung, die Joos veranlaßte, jede Theorie abzulehnen, die die Absorption durch paramagnetische Komplexe mit den Übergängen im gleichen Ion im Gaszustand in Zusammenhang bringt.

Tabelle 4. Cr^{IV}.

Term	Frequenz in cm^{-1}	Term	Frequenz in cm^{-1}
$^4F_2'$	000	$^2G_4$	15014
$^4F_3'$	233	$^2G_5$	15371
$^4F_4'$	558	$^2H_5'$	21027
$^4F_5'$	949	$^2H_6'$	21278

	Absorption			Übergang
	λ	ν cm^{-1}	$\Delta\nu$	
violett	5500	18 200	5900	^4F—^2G
	4150	24 100		^4F—^2H
grün	6100	16 400	6800	—
	4300	23 200		—

Absorptionsspektrum des Ions Cr^{+++}. Das Spektrum des Cr^{IV} ist von White[1]) analysiert worden. Die Absorptionsspektren von Lösungen, die Cr^{+++}-Ionen enthalten, sind von M. N. Saha[2]) und S. Kato[3]) untersucht und mit gewissen Übergängen im Cr^{IV} in Zusammenhang gebracht worden. Von H. Sauer[4]) stammen sehr sorgfältige und eingehende Untersuchungen der Absorptionsspektren von Chrom-Alaunkristallen bei Zimmertemperatur, — 78° und — 180° C. Er findet bei diesen Kristallen außer einem Gebiet kontinuierlicher Absorption mit einem Maximum bei 5700 Å eine Anzahl feiner Absorptionslinien in der Nähe von 6700 Å. Sauer hat gezeigt, daß diese Linien dem Komplex $[Cr, 6\,H_2O]^{+++}$ angehören. Von der Temperatur der flüssigen Luft ausgehend findet er mit steigender Temperatur eine Verschiebung der Absorptionslinien und der Bande nach der Seite längerer Wellenlängen. Die Linien verbreitern sich und mehrere von ihnen bilden gemeinsam breite und diffuse Banden. In Tabelle 4 geben wir die Wellenzahlen für gewisse Quartett- und Dubletterme des Cr^{IV}, zwischen denen die Übergänge, wenn sie auch im Gaszustand sehr selten vorkommen, Linien ergeben, die den Absorptionsbanden des Komplexes $[Cr, 6\,H_2O]^{+++}$ und den für den Chromalaun gefundenen Linien zugeordnet werden können.

In Tabelle 5 bringen wir zuerst Wellenlängen usw. für die beiden selektiven Absorptionsmaxima, die in der grünen bzw. in der violetten $CrCl_3$-Lösung auftreten. Dann folgen die mittleren Frequenzen der Emissionslinien, zu denen Kato sie in Beziehung gesetzt hat. Ganz rechts folgen die Wellenlängen des Absorptionsmaximums und der hauptsächlichsten Absorptionslinien, die bei — 190° C für einen Kaliumalaunkristall gefunden wurden.

Die beiden Absorptionsmaxima in der Lösung entsprechen den Übergängen $^4F \rightarrow {}^2G$ bzw. $^4F \rightarrow {}^2H$; die diesen beiden Maxima entsprechenden

[1]) H. E. White, Phys. Rev. **33**, 676, 1929.
[2]) M. N. Saha, Nature **125**, 163, 1930.
[3]) S. Kato, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **13**, 22, 1930.
[4]) H. Sauer, Ann. d. Phys. **87**, 197, 1928.

Lösung.

Emission		$K Cr(SO_4)$, 12 H_2O-Kristall bei -190^0 C		
		Absorptionsmaximum λ	Linienabsorption	
ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ ($^2H-^2G$)		λ	ν cm^{-1}
$^4F-^2$ 14 578	5960	5700	6698	14 925
$^4F-^2$ 20 718			6614	15 115
—	—	—	6552	15 258
—	—	—	6452	15 495

Frequenzen sind größer als die mittleren Frequenzen, die den beiden Übergängen zwischen den Quartett- und Dublettermen entsprechen. Das magnetische Moment des Komplexes $[Cr, 6\,H_2O]^{+++}$ stammt von dem Spinmoment des Cr^{+++}-Ions, dessen Bahnmoment vollständig mit den assoziierten Wassermolekülen gekoppelt ist. Unter diesen Bedingungen ist A_1 groß, ebenso wie $A_1 - \beta A_2$; darum ist $\nu > \nu_0$, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Das Absorptionsmaximum bei 5700 Å im Spektrum des Kaliumalauns entspricht dem Übergang $^4F \rightarrow {}^2G$ im Komplex. Die Frequenzen der Absorptionslinien liegen im Gebiet von Emissionsfrequenzen, die Übergängen zwischen verschiedenen ^4F- und ^2G-Termen entsprechen, nämlich zwischen 15371 und 14065 cm^{-1}. Die relative Intensität der Absorption in den hauptsächlichsten Liniendubletts hat Sauer als $1/10^5$ der Absorption des im Sichtbaren und im nahen Ultraviolett liegenden Kontinuums bestimmt. Die Annahme ist plausibel, daß die Linienabsorption durch Cr^{+++}-Ionen geschieht, bei denen im Grundzustand die l-Kopplung mit den assoziierten Wassermolekülen aufgehoben ist. Daß die Linien mehrfach sind, rührt wahrscheinlich von dem durch das elektrische Feld des Kristallgitters verursachten Starkeffekt her. Wird diese Aufhebung der l-Kopplung durch thermische Bewegung verursacht, so müßte die relative Intensität der Linien mit der Temperatur zunehmen. Nach Sauer bleiben die Intensitäten der Linien bei 6698 und 6552 fast konstant, während die der Linien bei 6614 mit der Temperatur wächst. Der Beweis ist hier nicht ganz schlüssig.

Absorptionsspektren der Ionen V^{+++}, V^{++} *und* Cr^{++} *in Lösung.* Sie sind von S. Kato untersucht und mit bestimmten Übergängen im freien Ion in Verbindung gebracht worden. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 2 der vorigen Arbeit wiedergegeben. Die Absorptionsmaxima sind alle nach der Seite kürzerer Wellenlängen gegen die entsprechenden Emissionslinien verschoben. Das beruht auf der l-Kopplung des Ions mit den assoziierten Wassermolekülen. Für sämtliche Ionen rühren die Absorptionsbanden von

Übergängen von einem gemeinsamen Grundzustand nach verschiedenen metastabilen Zuständen her. Die Frequenzdifferenz zwischen je zwei beliebigen Absorptionsmaxima wird daher gleich der Frequenzdifferenz zwischen den beiden metastabilen Zuständen sein, in die das Ion durch Lichtabsorption versetzt wird. In Tabelle 6 sind die Daten aus der Katoschen Arbeit so angeordnet, daß die Ähnlichkeit der Frequenzdifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Absorptionsmaxima mit der zwischen den entsprechenden Emissionstermen des betreffenden Ions deutlich wird.

Tabelle 6.

Ion	Grundzustand	Endterme	Frequenzdifferenz in cm^{-1}	
			Emission	Absorption
V^{+++}	$^3F'$	$^1G \rightarrow {}^1D$	7429	7400
V^{++}	$^4F'$	$^2G \rightarrow {}^2P'$	780	900
		$^2D \rightarrow {}^2G$	4226	4800
		$^2H' \rightarrow {}^2D$	597	700
Cr^{+++}	^4F	$^2H \rightarrow {}^2G$	5960	5900
Cr^{++}	^5D	$^3G \rightarrow {}^3F'$	2332	2200

Teil II. Zusammenhang zwischen den optischen und magnetischen Eigenschaften paramagnetischer Ionen in Lösung.

Bisher haben wir die Absorptionsspektren hydratisierter paramagnetischer Ionen vom Typ $[Me(H_2O)_n)^{m+}$ untersucht und gezeigt, wie die l-Kopplung die Lage des Absorptionsspektrums des hydratisierten Ions gegenüber dem Emissionsspektrum desselben Ions im Gaszustand verschiebt. Diese l-Kopplung hat zur Folge, daß das hydratisierte Ion ein ganz anderes magnetisches Moment hat, als es von der Hundschen Theorie für das isolierte Ion vorausgesagt wird. Bekanntlich bilden die Ionen der ersten Übergangsgruppe eine Reihe von Koordinationsverbindungen, in der die assoziierten Wassermoleküle durch Gruppen wie NH_3, CN, NO, N_2H_4 usw. ersetzt sind. Die so gebildeten Verbindungen lassen sich in zwei Gruppen teilen.

1. Solche, in denen das magnetische Moment des Komplexes dem Grenzwert $\mu = \sqrt{4\,s\,(s+1)}$ zustrebt; bei dieser Gruppe von Verbindungen wird infolge der l-Kopplung des Ions mit den assoziierten Molekülen das l-Moment des Ions unwirksam. Die Verminderung des magnetischen Momentes ist ein Maß für die Energie A der l-Kopplung.

Beispiele für solche Verbindungen sind[1]):

Hydratisiertes Salz	n_W	Andere Verbindung	n_W
$CoCl_2$, $6H_2O$ . . .	24,0	$[Co(N_2H_4)_2]Cl_2$ . . .	23,2
$NiCl_2$, $6H_2O$ . . .	16,1	$[Ni(N_2H_4)_3]SO_4$ . .	14,1
$CuSO_4$, $5H_2O$ . .	10,0	$[Cu(NH_3)_4]SO_4$, H_2O	8,98

2. Solche, in denen das magnetische Moment des Komplexes sehr stark herabgesetzt wird; in vielen Fällen ist er entweder diamagnetisch oder hat ein sehr kleines paramagnetisches Restmoment, das temperaturunabhängig ist. Hier sind außer der l-Kopplung die Spinmomente einiger oder aller unpaarigen Elektronen in der Valenzschale des paramagnetischen Ions mit denen einer entsprechenden Anzahl Elektronen der assoziierten Gruppen gekoppelt. Diese Art der Kopplung wollen wir als s-Kopplung bezeichnen. Es lassen sich gewisse Regeln angeben, die es gestatten, die Abnahme des paramagnetischen Momentes infolge von s-Kopplung vorauszusagen[2]).

Beispiele einer solchen Kopplung sind:

Einfaches Salz	n_W	Komplexsalz	n_W
$FeCl_2$, $4H_2O$ . . .	25,8	$K_4Fe(CN)_6$	diamagnetisch
		$K_3Fe(CN)_6$	10
$CoCl_2$, $6H_2O$ . . .	24,0	$K_3Co(CN)_6$	diamagnetisch
		$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ . .	Rest-Paramagnetismus

In Tabelle 7 haben wir zum Vergleich die magnetischen Momente und die Wellenzahlen der hauptsächlichsten Absorptionsmaxima für Komplexe verschiedener paramagnetischer Ionen zusammengestellt. In der dritten Spalte stehen die Magnetonenzahlen in Weissschen Einheiten, in der vierten die ihren Absorptionsmaxima entsprechenden Wellenzahlen. Für die Koordinationsverbindungen stammen die meisten Daten aus der Arbeit von Samuel[3]). Wir haben die sekundären Maxima vernachlässigt, die er in seiner Arbeit anführt, und haben nur je ein oder zwei Hauptmaxima, die sich für jeden der Komplexe finden, ausgesucht[4]). Die Frequenzverschiebung dieser Maxima gegenüber den hydratisierten Komplexen folgen in der fünften Spalte.

[1]) D. M. Bose, ZS. f. Phys. **65**, 677, 1930.
[2]) D. M. Bose, l. c.
[3]) R. Samuel, ZS. f. Phys. **70**, 43, 1931.
[4]) Die übrigen Beobachter geben nur die Wellenlängen der Hauptabsorptionsmaxima.

Tabelle 7.

Ion	Komplex	n_W	Absorptionszentren $\nu \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}	$\Delta\nu \cdot 10^{-3}$	Bemerkungen
Cr^{+++}	$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	19	18,2; 24,1 [2]	—	
	$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	19	21,5; 28,5 [3]	3,3; 4,4	Wahre Koordination
Co^{+++}	$[Co(H_2O)_6]Cl_3$	24; 4*	16,34; 25 [4]	—	* Nicht gemessen, sondern berechnet
	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	~ 0	19,46; 28,65 [1]	3,07; 3,65	Wahre Koordination
	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	~ 0	19,38; 28,98 [1]	3,04; 3,98	
	$[Co(en)_3]Cl_3$	~ 0	19,41; 28,81 [1]	3,07; 3,81	
Co^{++}	$[Co(H_2O)_6]Cl_2$	25; 08	19,42 [2]	—	
	$[Co(NH_3)_6]Cl_2$	26	19,26 [1]	0,16;	Schwache l-Kopplung
Ni^{++}	$[Ni(H_2O)_6]Cl_2$	16	15,37; 25,51 [2]	—	
	$[Ni(N_2H_4)_2]Cl_2$	14	17,2; 28,2 [3]	1,83; 2,69	Starke l-Kopplung
	$[Ni(N_2H_4)_3]Cl_2$	14	17,2; 27,9 [3]	1,83; 2,39	

Wir finden, daß für echte Koordinationsverbindungen (mit s-Kopplung) die Verschiebung am größten ist. Interessant ist, auf diese Weise festzustellen, daß der Komplex $[Cr, (NH_3)_6]^{+++}$ eine echte koordinative Bindung darstellt. Den theoretischen Überlegungen folgend erwarten wir keinen Unterschied der Magnetonenzahlen des einfachen Salzes und des Hexamminkomplexes. Der Hexammin-Kobaltokomplex hat eine Magnetonenzahl, die ein bißchen größer ist als die des hydratisierten Ions und auch sein Absorptionsmaximum ist nach der Seite längerer Wellen verschoben. Bei den Hydrazinverbindungen des Nickels haben wir Beispiele starker l-Kopplung vor uns.

Unter den Koordinationsverbindungen nehmen die komplexen Cyanide eine besondere Stellung ein. Bekanntlich läßt sich der Diamagnetismus solcher Verbindungen wie $KCu(CN)_2$, $K_2Ni(CN)_4$ durch die von dem einen von uns gegebenen Regeln nicht voraussagen. In einer früheren Arbeit[5]) wurde gezeigt, daß eine große Ähnlichkeit zwischen dem magnetischen Verhalten von $Ni(CN)_2$ und $PtCl_2$ besteht. Die beiden einfachen Moleküle $Ni(CN)_2$ und $PtCl_2$ sind diamagnetisch; in ihnen befinden sich (CN) bzw. Cl in kovalenter Bindung mit den beiden unpaarigen Elektronen in der 3 d-Schale des Ni bzw. der 5 d-Schale des Pt. Die CN-Gruppe ist stark elektronegativ, ebenso wie Cl, und in beiden Fällen übernehmen sie die Valenzelektronen des paramagnetischen Atoms zur Bildung der Ionen

[1]) Absorptionsdaten von R. Samuel, l. c.
[2]) S. Kato, l. c.
[3]) T. Shibata, Journ. Coll. Sci. Univ. Tokyo **41**, 1920.
[4]) J. Topp, Handb. d. Phys. Bd. XXI, S. 59.
[5]) D. M. Bose, l. c.

$(CN)^-$ bzw. Cl^-. Will man einen Ausdruck von Sidgwick in dem modifizierten Sinn gebrauchen, wie wir es früher getan haben, so ist hier das paramagnetische Atom der Geber und die (CN)-Gruppe der Empfänger. Es steht daher zu erwarten, daß die Absorptionsspektren der komplexen Cyanverbindungen nicht charakteristisch für das paramagnetische Ion, sondern für die Gruppen $(CN)^-$ und (CN) sind. Samuel[1]) hat eine sehr sorgfältige Untersuchung der Absorptionsspektren der komplexen Cyanide von Eisen, Kobalt und Nickel durchgeführt. Sie liegen im Ultraviolett und sind sehr kompliziert. Durch eine Analyse seiner Ergebnisse findet Samuel, daß in allen diesen Verbindungen drei Absorptionsbanden auftreten, die er der (CN)-Gruppe zuschreibt. Die folgenden Daten stammen aus seiner Arbeit:

	Absorptionsmaxima in cm^{-1}			
Fe^{+++} . . .	319	(31 338);	303;	258
Fe^{++} . . .	300	(33 333);	280;	257
Co^{+++} . . .	309	(32 353);	287;	257
Co^{++} . . .	316,5	(31 586);	287,5;	267
Ni^{++} . . .	310	(32 248);	288;	266,5

Wir haben die Wellenzahlen der ersten Absorptionsbande beigefügt, um einen Vergleich mit dem Bandenspektrum des $(CN)^-$ im Dampfzustand anzustellen. Die Formel für eine Bandenfolge hat die Form

$$\nu = \nu_0 + (a'n' - b'n'^2) - (a''n'' - b''n''^2),$$

wo ν_0 die Frequenz des Elektronenterms bedeutet. Wir wollen hier nur seinen Wert für CN^- finden. Wir entnehmen dem Meckeschen Artikel im Handb. d. Phys. Bd. XXI, S. 544ff.:

	Term	Violette Bande				
		ν_0	Q'	b'	Q''	b''
CN	$^2S—^2S$	25 800	2143	20,2	2056	13,7
N_2^+	$^2S—^2S$	25 546	2398	26,2	2187	16,1
N_2	$^3P_2—^3P_2$	29 663	2019	26	1718	14,5

CN und N_2^+ haben dieselbe Elektronenkon iguration; obgleich sich ihre Kernladung um Eins unterscheidet, ist der Wert für ν_0 bei beiden näherungsweise gleich. Wir können daher erwarten, daß $(CN)^-$, das dieselbe Elektronenkonfiguration hat wie N_2, näherungsweise auch dieselbe Elek-

[1]) R. Samuel, l. c.

tronenfrequenz hat, nämlich ungefähr 30000 cm^{-1}. Die oben angegebenen Wellenzahlen der ersten Absorptionsbanden sind um etwa 1500 bis 3000 Einheiten größer als dieser Wert. Dadurch wird die Samuelsche Deutung der Banden, daß sie nämlich von CN stammen, sehr plausibel.

Teil III. Einfluß tiefer Temperatur.

Oben haben wir gezeigt, daß von den in einem gegebenen Volumen einer paramagnetischen Lösung oder eines Kristalls vorhandenen n_0 komplexen Ionen eine Anzahl n, deren thermische Schwingungsenergie u kleiner ist als die Energie der l-Kopplung A, mit den Nachbarmolekülen oder -Ionen gekoppelt sind, während der Rest $n_0 - n$ ein freies Bahnmoment hat. Für eine solche Gruppe ist das mittlere magnetische Moment des Ions in Weissschen Einheiten

$$\begin{aligned} n_W &= 4{,}97 \sqrt{4s(s+1) + l(l+1)(1 - n/n_0)^2} \\ &= 4{,}97 \sqrt{4s(s+1) + l(l+1) f(A/T)}; \end{aligned} \tag{8}$$

für große Werte von A/T geht $f(A/T)$ gegen Null.

Das Ion Ce^{+++} hat bei Zimmertemperatur ein magnetisches Moment $n_W = 12{,}49$; es stammt von einem einzelnen Elektron in der 4 f-Schale und stimmt mit dem nach der Hundschen Formel berechneten Wert überein. Becquerel und de Haas[1]) haben die paramagnetische Rotation der Polarisationsebene von Licht untersucht, die auftritt, wenn es durch einen Tysonitkristall längs der hexagonalen Achse hindurchgeht. Für die Temperatur des flüssigen Heliums und in starken Feldern finden sie, daß sich die Rotation durch die Formel

$$\varrho = (\varrho_\infty)_{\lambda, T}\, \mathfrak{Tg}\, \frac{\mu H}{k T}$$

darstellen läßt, wo μ das Bohrsche Magneton bedeutet ($n_W = 8{,}6$). Der für die Drehung in Tysonit verantwortliche Bestandteil ist CeF_3; nach dem oben Gesagten beträgt das magnetische Moment des Ce^{+++}-Ions bei tiefen Temperaturen $n_W = 8{,}6$ im Widerspruch zu dem für Zimmertemperatur gefundenen Wert. Dieser Widerspruch veranlaßte de Haas und Gorter[2]), die Suszeptibilität des CeF_3 von Zimmertemperatur bis zu der des flüssigen Wasserstoffs zu messen. Sie fanden, daß von der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ab eine Abweichung der Temperaturkurve der

[1]) J. Becquerel u. W. J. de Haas, Proc. Amsterdam **32**, 536, 1929; auch in ZS. f. Phys. **52**, 678, 1929 erschienen.

[2]) J. W. de Haas u. C. J. Gorter, Proc. Amsterdam **33**, 949, 1930.

Suszeptibilität des Ce^{+++} analog wie beim $CoCl_2$ besteht. Vernachlässigen wir die Korrektion für das molekulare Feld, so wurden für das Ce^{+++}-Ion die folgenden Werte gefunden:

$$\text{bei} \quad 293^0 \text{ abs.} \quad n_W = 11{,}33,$$
$$14{,}48^0 \text{ abs.} \quad n_W = 7{,}55.$$

Der letztere Wert liegt sehr nahe bei einem Bohrschen Magneton. Um dieser Erniedrigung des magnetischen Momentes mit der Temperatur beim Ce^{+++} Rechnung zu tragen, müssen wir annehmen, daß selbst innerhalb des 5 *sp*-Oktetts die 4 *f*-Elektronen dem koppelnden Einfluß der benachbarten F^--Ionen ausgesetzt sind; aber der Energiebetrag A für diese Kopplung ist klein und sie wird daher nur bei sehr niedrigen Temperaturen wirksam. Wir sahen im vorigen Abschnitt, daß eine Verstärkung der *l*-Kopplung zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden des Ions nach der Seite kürzerer Wellenlängen führt. Wir sollten daher mit sinkender Temperatur eine derartige Verschiebung der Ce^{+++}-Banden erwarten; sie wurde von Freed[1]) bei seinen Messungen der Absorption in Mischkristallen von Ce^{+++} und La^{+++} bemerkt.

Nach seiner Tabelle 2, in der die beiden Mischkristalle mit (2) und (3) bezeichnet sind, wurden die folgenden Verschiebungen festgestellt:

Bandenmitte.

Kristall	Zimmer-temperatur	Temperatur des flüssigen Stickstoffs		
		(1)	(2)	
(2)	2565	2550	2540	II
	2380	2370	2365	III
	2200	2330	2245	IV
(3)	3020	—	—	I
	2575	—	2540	II
	2455	—	2400	III
	2300	—	2300	IV

Die mit II und III bezeichneten Banden erleiden eine Verschiebung von 200 bis 500 cm^{-1} nach der Seite kürzerer Wellenlängen. Die Beobachtungen an IV sind nicht ganz sicher. Freed bemerkt, daß diese Bande entweder bei Zimmertemperatur oder bei der tiefen sehr breit ist. Für das Ion Gd^{+++}, dessen Grundzustand ^8S ist, beobachtet Freed nur eine Verschiebung der Absorptionsbande um 6 cm^{-1}, wenn der Kristall von Zimmertemperatur auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs abgekühlt wird.

[1]) S. Freed. l. c.

Diese geringe Verschiebung stand zu erwarten, da das Bahnmoment des Gd^{+++} Null ist und darum bei Temperaturerniedrigung keine Änderung der Energie der l-Kopplung auftritt.

Zusammenfassung. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß in hydratwasserhaltigen Kristallen und wässerigen Lösungen paramagnetischer Salze als Absorptionszentren die hydratisierten Komplexe $[Me, n\ H_2O]^{m+}$ anzusehen sind, die gleichzeitig Träger des paramagnetischen Effektes sind. Außer der normalen elektrostatischen Kraft zur Bindung der n orientierten Wassermoleküldipole an das paramagnetische Ion existiert infolge von gegenseitiger Ladungsdurchdringung eine gewisse Kopplung, die wir als l-Kopplung bezeichnet haben. Hierdurch wird 1. eine Abweichung des magnetischen Momentes des paramagnetischen Ions von dem nach der Hundschen Formel berechneten Wert bedingt und 2. eine Verschiebung in der Lage der Absorptionsspektren gegenüber denen im isolierten Ion. Es wird angenommen, daß das paramagnetische Ion im Komplex, wenn es Licht absorbieren soll, von der l-Kopplung mit den assoziierten Wassermolekülen befreit werden muß, was eine zusätzliche Arbeit bedingt, die in der Frequenzerhöhung des absorbierten Lichtes ihren Ausdruck findet. In diesen komplexen Gruppen können die Wassermoleküle durch andere Gruppen, wie NH_3, N_2H_4, CN usw. ersetzt werden. Dies bedingt eine Verschiebung der Absorptionsbanden des Komplexes und damit zusammenhängend eine Änderung des magnetischen Momentes. Eine Verstärkung der Kopplungsenergie führt zu einer Verschiebung nach der violetten Seite und zu einer Verkleinerung des magnetischen Momentes.

In den komplexen Gruppen befinden sich die assoziierten Moleküle in einem Zustand thermischer Bewegung gegen das Zentralion. Ist die Energie u dieser Oszillation größer als die Kopplungsenergie A, so wird die Kopplung gelöst; auf diese Weise sind von der Zahl n_0 aller vorhandenen Komplexe nur $n_0 - n = n_0 f(A/T)$ der l-Kopplung unterworfen, wo $f(A/T)$ von Eins bis Null abnimmt, wenn A/T von Null bis unendlich wächst. Wir müssen daher mit sinkender Temperatur eine Verschiebung des Absorptionsmaximums der Komplexe nach dem Violett hin erwarten und eine entsprechende Verkleinerung des magnetischen Momentes. Es werden einige Beispiele für einen derartigen Effekt angeführt.

Absorptionsspektren komplexer Salze der Metalle Cr, Mn, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir und Pt.

(Beiträge zur Theorie der koordinativen Bindung. II.)

Von **R. Samuel** und **Advi Rao R. Despande** in Aligarh, Br.-Indien.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1932.)

Die Absorptionskurven von 13 komplexen Cyaniden und Chloriden der obengenannten Metalle werden gemessen. Die aufgefundenen Regelmäßigkeiten stimmen im wesentlichen mit den bereits früher[1]) bemerkten überein.

Vor kurzem hat der eine von uns über Absorptionsspektren komplexer Salze der Metalle Fe, Co, Ni, Pd und Pt in Lösung an dieser Stelle berichtet[1]). Wir haben die Messungen nun auf eine Reihe weiterer Stoffe ausgedehnt. Die experimentelle Methode war, von einigen nicht sehr wesentlichen Verbesserungen abgesehen, die gleiche, die Stoffe, über die in vorliegender Arbeit berichtet wird, waren $K_4[Cr(CN)_6]$, $K_3[Cr(CN)_6]$, $K_3[Mn(CN)_6]$, $K_4[Mn(CN)_6]$, $K_2[PdCl_4]$, $K_2[PdCl_6]$, $K_4[Os(CN)_6]$, $K_3[Ir(CN)_6]$, $H_2[PtCl_6]$, $K_4[Ru(CN)_6]$, $K_3[Rh(CN)_6]$, $Na_3[RhCl_6]$ und $K_2[ReCl_6]$. Von diesen 13 Salzen waren die meisten einfach zu handhaben und zu reinigen. Nur die Mangansalze bereiteten einige Schwierigkeiten. Das $K_4[Mn(CN)_6]$ wurde durch Auflösen einer bekannten Menge $MnCl_2$ in einer KCN-Lösung in der Absorptionszelle selbst hergestellt. Es ist daher möglich, daß die Konzentration mit einem kleinen Fehler behaftet ist und die Absolutwerte der Extinktionskurve nicht ganz exakt sind. Auf die Bestimmung der spektralen Lage der Maxima dürfte das keinen Einfluß ausüben. Die Fig. 1 bis 14 geben die gemessenen Kurven wieder, die Tabellen 1 und 2 zeigen die Maxima und Nebenmaxima in der gleichen Weise wie in (1) an. Besonderer Erwähnung bedürfen nun die Kurven des $K_3[Rh(CN)_6]$ und des $K_2[ReCl_6]$. In beiden Fällen stand nur so wenig Material zur Verfügung, daß es schwierig war, zu kleinen k-Werten zu kommen. Im Falle des Rh-Salzes wurde die Henrische Methode angewandt und die Platten zeigen in der Tat das in der Abbildung angegebene Maximum bei 500 mμ. Wir glauben jedoch, daß es nur vorgetäuscht ist und müssen später darauf noch einmal zurückkommen. Dagegen haben wir nachträglich zweifelsfrei festgestellt, daß das $K_2[RhCl_6]$ zwei weitere Maxima besitzt, die ursprünglich nicht zugänglich waren. Sie liegen bei 644,5 mμ, $\log k = 0{,}55$ und bei ungefähr 505 mμ, $\log k = 0{,}42$.

[1]) R. Samuel, ZS. f. Phys. **70**, 43, 1931. Zitiert als (I).

Ein Vergleich der Kurven der Cyanide von Fe^{2+} und Co^{3+} (mit gleicher Anzahl von Elektronen) hatte in (I) ergeben, daß die Maxima der Kurve des Co^{3+} als Nebenmaxima in der des Fe^{2+} wiederkehrten. Der kontinuierliche Anstieg war im Falle des Fe^{2+} zu längeren Wellen verlagert und überdeckte die Maxima. Noch ausgesprochener als die Kurve des $K_4[Fe(CN)_6]$ zeigt das homologe und schwerere $K_4[Ru(CN)_6]$ kaum eine Andeutung von Nebenmaxima. Der kontinuierliche Anstieg überdeckt hier alle Einzelheiten und zeigt aufs neue, daß die komplexen Cyanide der Metallionen die einfachste Absorptionskurve aufweisen, die lediglich sechs äußere d-Elektronen besitzen und von denen angenommen werden kann, daß sie alle in der n_{33}-Untergruppe angeordnet sind[1]). Auch die komplexen Salze des Rh^{3+} (mit gleicher Elektronenzahl wie Ru^{2+}) zeigen einfache Struktur. Man könnte annehmen, daß in dieser Periode die Stellen selektiver Absorption in ähnlicher Weise in das Schumanngebiet verlagert sind, wie es früher in (I) bereits ein Vergleich der Salze des Ni und Pd wahrscheinlich gemacht hat. Die Untersuchung des Schumanngebietes, die im Gange ist, wird das aufklären.

Von den beiden Rh-Salzen zeigt das $Na_3[RhCl_6]$ eine Bande bei etwa 503 mμ mehr als das $K_3[Rh(CN)_6]$, die daher dem Cl zugeschrieben werden muß, und es sei hier bemerkt, daß alle bisher untersuchten *Salze mit koordinativ gebundenem Chlor eine Bande in dieser Gegend des sichtbaren Spektrums aufweisen.* So ist auch eine Bande in der Gegend von rund 500 mμ im Falle von $K_2[ReCl_6]$ und $K_2[PdCl_6]$ festzustellen. Das letztere besitzt ferner eine Bande bei 340 mμ, die der bei 333 mμ des $K_3[Rh(CN)_6]$ entspricht und wohl auch der bei 392 mμ des $Na_3[RhCl_6]$. Außerdem besitzen $Na_3[RhCl_6]$ und $K_2[PdCl_6]$ eine Bande bei 280 mμ gemeinsam, während andererseits $K_2[PdCl_6]$ und $K_2[Pd(CN)_4]$ (s. I) eine Bande bei 243 bzw. 239 mμ aufweisen. Man kann also angenähert sagen, daß *die komplizierte Absorptionskurve des* $K_2[PdCl_6]$ *die Addition der Elemente der Kurven des* $Na_3[RhCl_6]$, $K_3[Rh(CN)_6]$ *und* $K_2[Pd(CN)_4]$ *darstellt.* Da Rh^{3+} und Pd^{4+} die gleiche Anzahl von Elektronen besitzen, wird so wiederum wahrscheinlich gemacht, daß die einzelnen Teilbanden von der Elektronenkonfiguration des Zentralatoms und dem koordinativ gebundenen Partner abhängen. Eine Bande scheint dann aufzutreten, wenn Elektronen mit bestimmten Quantenzahlen im Zentralion vorhanden sind und zu bestimmten Partnern in Beziehung treten, während die Ionisationsstufe bzw. Ladung des Metallions von geringer Bedeutung ist.

[1]) Vgl. H. Lessheim, Jul. Meyer u. R. Samuel, ZS. f. Phys. **43**, 199, 1927; ZS. f. anorg. Chem. **165**, 253, 1927.

Tabelle 1.

$K_4[Ru(CN)_6]$	< kontinuierliche Absorption >																
$K_3[Rh(CN)_6]$	? breites Max. 490 bis 430 ?				—		(345)		**333**		—						
$Na_3[RhCl_6]$			**503**			—		**392**			—			**285**			
$K_2[Pd(CN)_4]$ (aus I)													(286)	(274)		248	**239**
$K_2[PdCl_4]$ in H_2O				< 460 bis 433 >			—				**303**		—				**240**
$K_2[PdCl_6]$ in HCl	(570)	553	< 490 bis 450 >				—			**340**	—		**280**		—		**243**
$K_4[Os(CN)_6]$	< breites Max. **380 bis 340** >												(280?)				(235)
$K_3[Ir(CN)_6]$	< —— nicht gemessen —— >												**280**		**254**		
$H_2[PtCl_6]$			(486)			**455**			**375**				(285)		**262**		
$K_2[Pt(CN)_4]$ (aus I)											295		**279,5**		**252**	(247)	243

Tabelle 2.

$K_3[Cr^{III}(CN)_6]$	—	(470)		438			**374**			(336)		—	**280**		**263**	—	
$K_4[Cr^{II}(CN)_6]$			—	(440)	406		**383**		—	(320)		**307**	—		**261**		
$K_3[Mn^{III}(CN)_6]$		**475**		—			380			**322**		—	**278**			253	—
$K_4[Mn^{II}(CN)_6]$									(365?)	**323**		—	**277**			254	—
$K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ (aus I)		(463)		414	**408**		393			**319**	—	**302**			**258**		
$K_2[Re^{IV}Cl_6]$	**644,5**	**505**			—		(390)		(360)	324		300	**282**		—		

In (I) war gefunden worden, daß die komplexen Cyanide der ersten Triade Fe, Co, Ni gewisse Regelmäßigkeiten in ihrem Absorptionsspektrum aufwiesen, besonders, wenn das zentrale Ion, wie etwa Co^{3+}, lediglich sechs

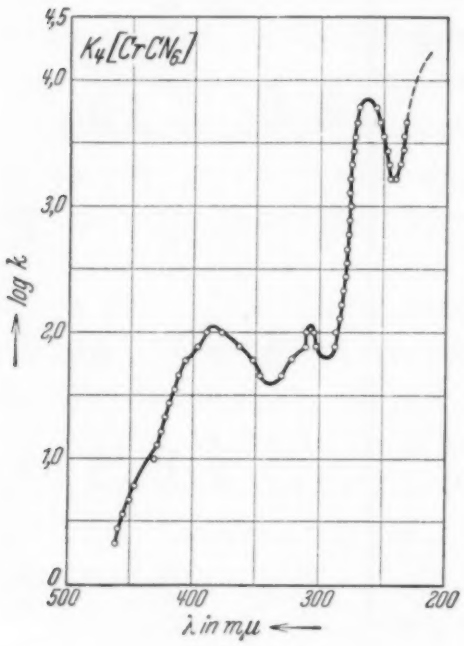


Fig. 1.

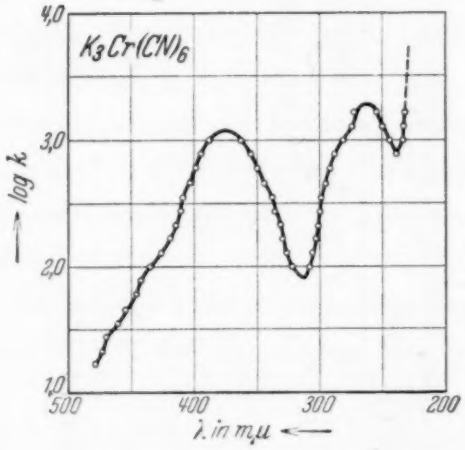


Fig. 2.

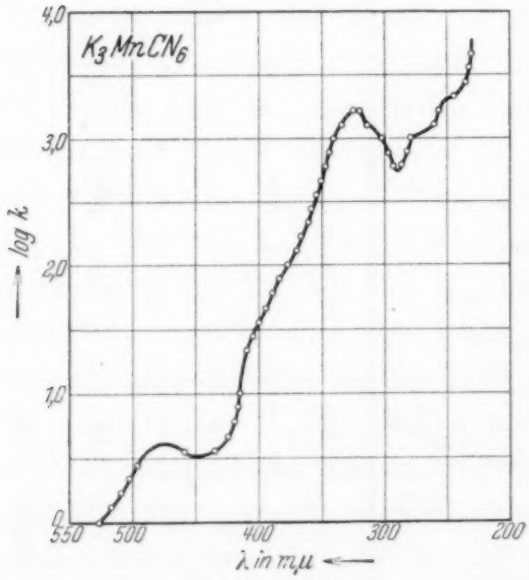


Fig. 3.

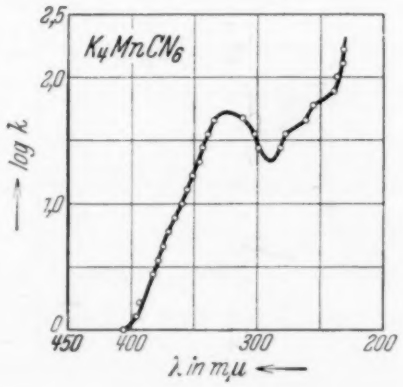


Fig. 4.

äußere (d-) Elektronen besaß. Dann waren stets drei Banden vorhanden, die langwelligste bei etwa 310 bis 320 mμ. die zweite bei etwa 290 und die dritte bei etwa 258 mμ. Andere Banden traten auf, je nachdem ob mehr oder ob weniger als sechs d-Elektronen im Zentralion vorhanden waren.

Nun finden wir, immer abgesehen vom $K_4[Ru(CN)_6]$, dessen kontinuierlicher Anstieg stört, daß die erste dieser Banden nach dem langwelligeren Gebiet verschoben ist, und zwar mehr bei der dritten als in der

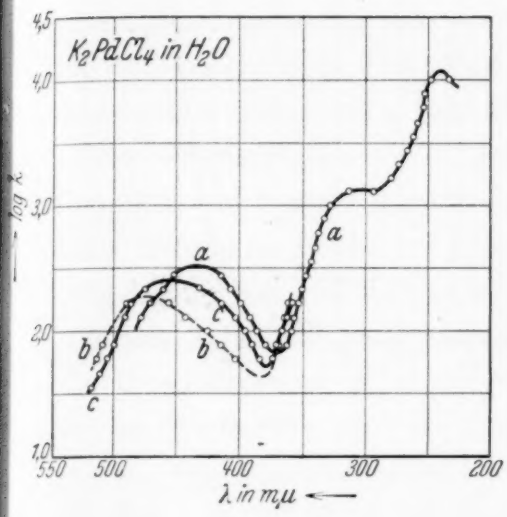


Fig. 5.

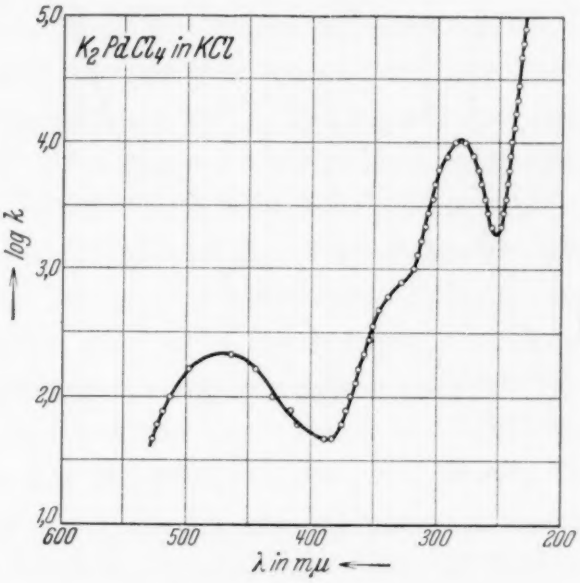


Fig. 6.

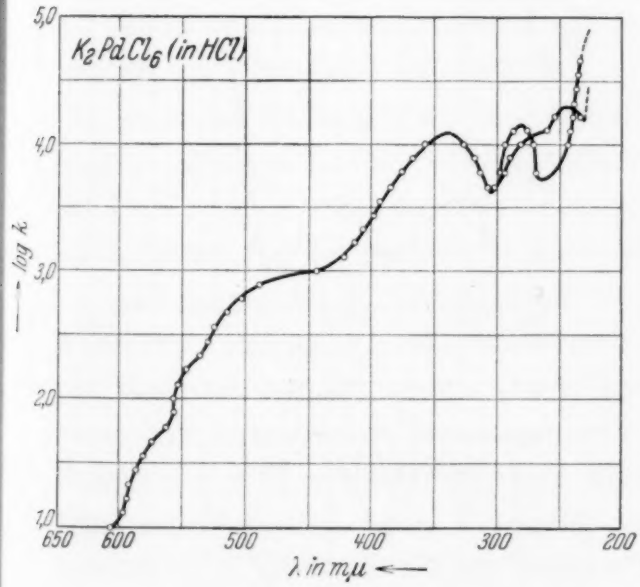


Fig. 7.

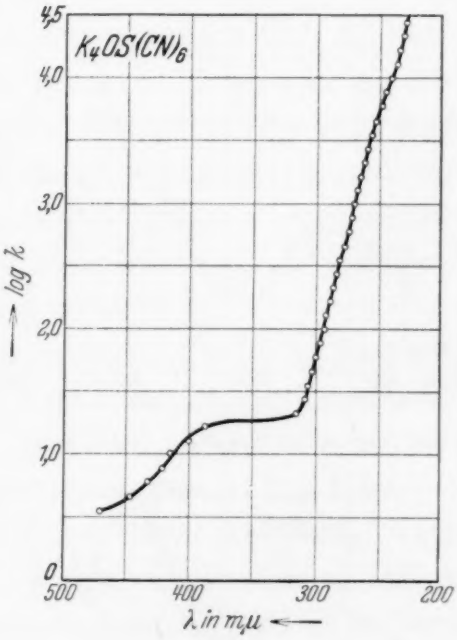


Fig. 8

zweiten Triade und mehr wenn Cl als wenn CN gebunden ist. Die Bande bei 280 mμ ist in fast allen Fällen mit großer Konstanz und fast unbeeinflußt vom Atomgewicht, Ladung oder Partner bemerkbar. Auch die kurzwelligste Bande tritt auf, doch schwankt der Zahlenwert zwischen 243 mμ bei $K_2[PdCl_6]$ in HCl und 262 mμ bei $H_2[PtCl_6]$. Die Regelmäßigkeiten

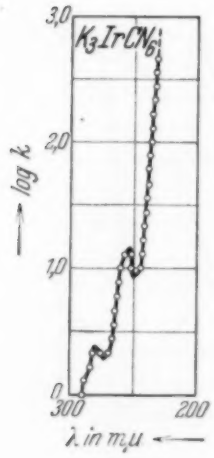


Fig. 9.

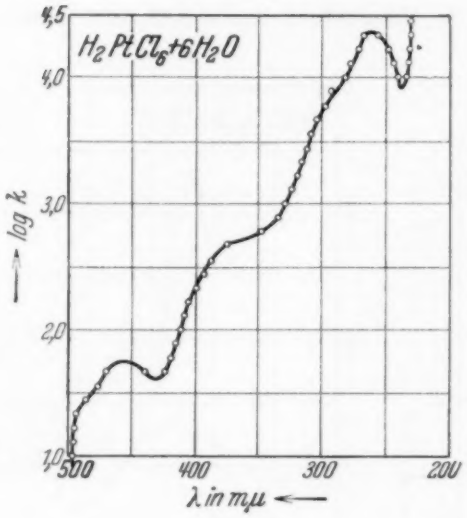


Fig. 10.

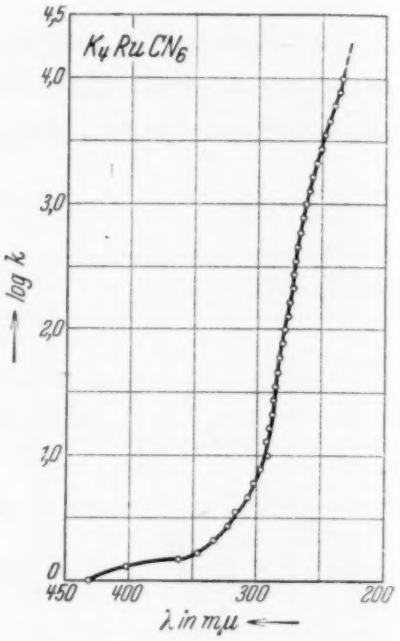


Fig. 11.

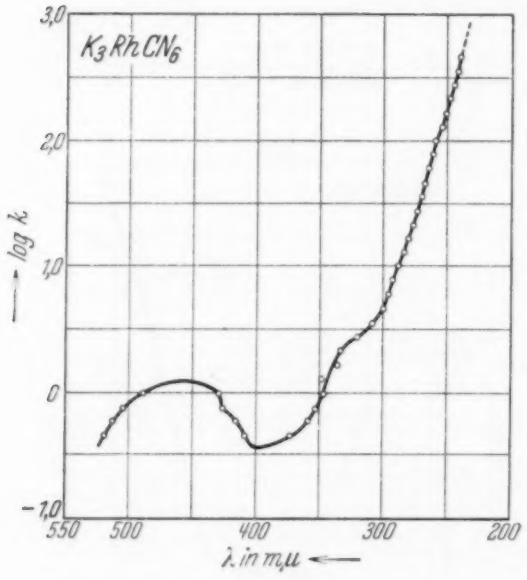


Fig. 12.

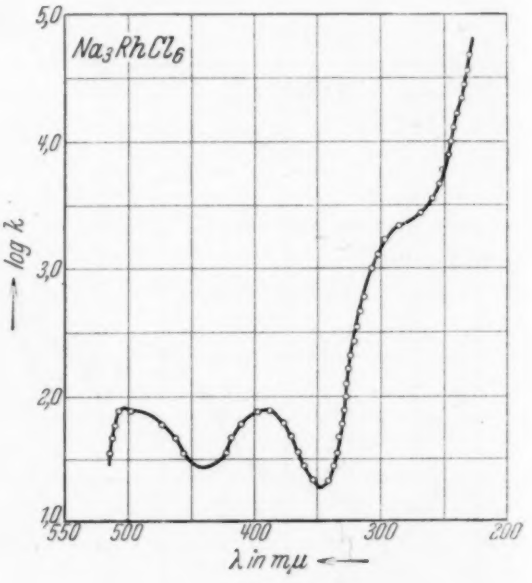


Fig. 13.

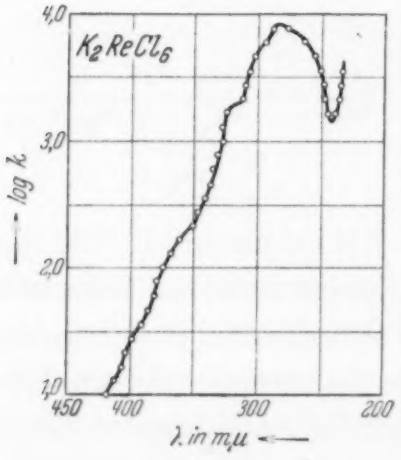


Fig. 14.

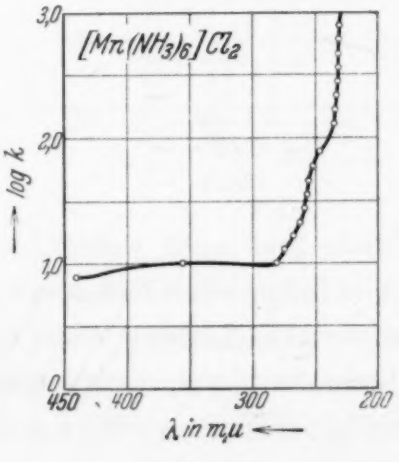


Fig. 15.

scheinen größer bei Salzen mit der Koordinationszahl 6, während die mit der Koordinationszahl 4 etwas aus dem Rahmen herausfallen. Ebenso wie in den vorangehenden Triaden die Salze des Fe^{2+} und Ru^{2+} weist auch in der dritten das $K_4[Os(CN)_6]$ des Os^{2+} die einfachste Kurve auf.

Wir gehen nunmehr (vgl. Tabelle 2) zu den Salzen derjenigen Zentralionen über, die weniger als sechs d-Elektronen besitzen und bei denen also die n_{33}-Untergruppe nicht voll aufgefüllt sein kann. Sie werden hier zum ersten Male eingehender behandelt. Häufig, wenn auch nicht durchgängig, finden wir eine Bande im sichtbaren Gebiet, wie sie uns schon in (I) und hier bei Cyaniden von Ionen mit *mehr*, dagegen ($K_3[Rh(CN)_6]$ bildet wahrscheinlich keine Ausnahme) nicht bei denen der Ionen mit *lediglich* sechs d-Elektronen aufgefallen war. Ebenso häufig, wenn auch nicht durchgängig, tritt dann eine Bande bei 370 bis 380 mμ auf, die bereits von den Salzen $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_4[Co(CN)_6]$ und $K_2[Ni(CN)_4]$ her bekannt ist. Dann aber kommen wir zu den bereits oben erwähnten drei Hauptbanden, die, wie wir aus (I) wissen, bei den komplexen Cyaniden des Fe, Co und Ni immer gefunden wurden. Auch hier ist die Regelmäßigkeit ausgezeichnet. Die im Zahlenwert etwas schwankende Bande bei 310 bis 320 mμ ist immer vorhanden, nur einmal bis 336 mμ verschoben. Die Bande bei 280 mμ ist wieder vorhanden, nur zweimal nach 307 bzw. 302 mμ verschoben und auch die Bande bei 260 mμ tritt bei den Cyaniden mit guter Konstanz immer auf. Sie fehlt nur bei dem Re-Salz, das nicht CN, sondern Cl enthält. Bedenkt man, daß es nicht leicht ist, den Schwerpunkt dieser verwaschenen und vom kontinuierlichen Anstieg überlagerten Banden festzulegen, so muß man *die Regelmäßigkeit, mit der diese drei Banden wiederkehren, als gut bezeichnen. Sie scheinen für die Cyanide charakteristisch zu sein.*

Die Kurve des $K_2[PdCl_4]$ muß besonders erwähnt werden. In diesem Falle, der unter den komplexen Salzen bisher vereinzelt ist, wurde gefunden, daß das Salz dem Beerschen Gesetz nicht gehorcht. Die Kurve mit stärkerer Konzentration ist bedeutend nach Rot verschoben (s. Fig. 9) und ein Zusatz von KCl wirkt in gleichem Sinne. Auch beim $K_2[PdCl_6]$ traten Unregelmäßigkeiten beim Übergang von der Konzentration n/1000 zu n/10000 auf. In der Annahme, daß das Verhalten des $K_2[PdCl_4]$ vielleicht mit dem Auftreten der Koordinationszahl 4 anstatt 6 zusammenhängt und dadurch besonders interessant werden könnte, wollen wir die Untersuchung unter besonderer Berücksichtigung dieses Phänomens weiterführen und auf seine Deutung erst später zurückkommen.

Aligarh, Muslim-University, Department of Physics, Juli 1932.

Bemerkungen zu der Abhandlung von E. Wasser: „Über Ladungsmessungen an Selenteilchen bei hohen Gasdrucken“ [1]).

Von **Felix Ehrenhaft** in Wien.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. November 1932.)

Es wird gezeigt, daß die oben erwähnte Abhandlung von E. Wasser mathematische, logische und experimentelle Fehler aufweist, dergestalt, daß die in ihr gezogenen Schlüsse über die Nichtexistenz von Ladungen kleiner als das Elektron vollkommen hinfällig werden.

Wenn es auch das Richtigste wäre, die vorerwähnte Abhandlung des Herrn Wasser mit Stillschweigen zu übergehen, so nötigen mich doch die Umstände, auf die Arbeit von Wasser zurückzukommen; denn es ist unmöglich, eine derartige Abhandlung, die, wie im nachfolgenden klargelegt wird, sowohl logische und mathematische, als auch experimentelle Fehler aufweist, bestehen zu lassen, ohne auf diese Tatsachen aufmerksam zu machen. Ich bedaure daher, daß ich durch die Publikation des Herrn Wasser genötigt werde, mich zu dieser Abhandlung auch schriftlich zu äußern.

Es ist richtig, daß diese Arbeit in dem von mir geleiteten Institut ausgeführt wurde. Der prinzipielle und wichtige Fortschritt, das Widerstandsgesetz für submikroskopische Probekörper auch bei hohen Gasdrucken zu untersuchen, geht unter anderem auf die an meinen Vortrag in Como[2]) sich anschließende Diskussion mit H. A. Lorentz zurück, welche die Notwendigkeit ergab, die Größen- und damit die Ladungsbestimmung in einem Gebiet durchzuführen, wo man Anschluß an die Theorie hat. Die Konstruktion der Druckapparatur stammt von Herrn Ing. Erwin Mayer, Gesellschafter der Maschinenfabrik Hübner & Mayer in Wien, welcher dieselbe für das von mir geleitete Institut ausgeführt hat, während Herrn Wassers Mitarbeit in der detaillierten Durchführung bestanden hat; nur dadurch ist Herr Wasser, damals mein Assistent, mit der Apparatur befaßt gewesen. Der Entwurf für die Kon-

[1]) E. Wasser, ZS. f. Phys. **78**, 492, 1932.

[2]) F. Ehrenhaft, Atti del Congresso Internazionale dei Fisici 1927, V, II, S. 147.

struktion vieler Details stammt von Dr. Theodor Skutta. Da Herr Wasser es bedauerlicherweise unterlassen hat, die wesentliche Mitwirkung der beiden genannten Herren zu erwähnen, halte ich es für meine Pflicht, ihnen auch an dieser Stelle für ihre wertvolle Mitarbeit zu danken.

Bei den Messungen, die Herr Wasser ausführte, war ich anfangs persönlich anwesend, und ein zweiter meiner Assistenten, Dr. Reiss, hat die Ablesungen der Uhren und Manometer vorgenommen[1]). Ich überzeugte mich auf Grund des mir von Herrn Wasser vorgelegten Manuskriptes von den logischen und mathematischen Fehlern, die mir sofort auffielen. Auch teilte ich Herrn Wasser mit, daß ich mir eine Kontrolle des experimentellen Teiles vor Veröffentlichung aus meinem Institut vorbehalte. Die im nachfolgenden näher ausgeführten Gründe waren bei mir so entscheidend, daß ich die volle Verantwortung dafür zu tragen in der Lage war und auch heute noch bin, die Publikation einer derartigen Arbeit aus meinem Institut hintanzuhalten. Die von Herrn Wasser in seiner Fußnote S. 492 erwähnten von ihm unabhängigen Gründe, die den Abdruck der Arbeit verhinderten, sind nur die, daß ich die Verantwortung dafür nicht übernehmen konnte, eine logisch, mathematisch und, wie sich später herausstellte, auch experimentell fehlerhafte Arbeit von meinem Institut aus zu publizieren. Eine Exekutive, die Literatur mit derartigen Abhandlungen nicht bereichern zu lassen, stand mir nach dem Abgang von Herrn Wasser aus meinem Institut nicht mehr zu. Dagegen habe ich Herrn Wasser bei seinem Abgang die Originalprotokolle abgenommen, so daß ich in der Lage bin, den Tatbestand im nachfolgenden aufzuklären; dies wäre ohne diese Protokolle nicht möglich[2]). Im übrigen werde ich im nachfolgenden meine sachlichen Argumente auseinandersetzen und erkläre von vornherein, daß ich jedwede Diskussion mit Herrn Wasser ablehne.

Bei der Ladungsbestimmung submikroskopischer Probekörper werden bekanntlich Fallgeschwindigkeit und Steiggeschwindigkeit im elektrischen Felde bei verschiedenen Gasdrucken gemessen. Eine genauere Darlegung der Grundlagen der Methode findet man in meinen neuen Abhandlungen[3]).

---

[1]) Daß aus dieser rein registrierenden Tätigkeit kein Fehler abzuleiten ist, steht fest.

[2]) Mein Assistent Dr. Lustig hat über mein Ersuchen die Auswertung der Messungsresultate des Herrn Wasser nach den Originalprotokollen vorgenommen, wofür ich ihm bestens danke.

[3]) F. Ehrenhaft, Congrès international d'électricité, Paris 1932, 1ère section, Nr. O—C; Phys. ZS. **33**, 673, 1932. Die Resultate dieser Arbeiten sind mit einem geeignet konstruierten Kondensator und einer Anordnung ausgeführt, die in jeder Hinsicht die nötige Präzision aufweist.

Die Auswertung der Messungen der Fallgeschwindigkeit v_f und der Steiggeschwindigkeit v_s nimmt Wasser auf zwei verschiedene Weisen vor.

I. Es läge natürlich am nächsten, das Gewicht aus den v_f-Werten zu berechnen. Dies macht Wasser nicht, sondern er verwendet zuerst die sogenannten u-Werte: $u = (v_f + v_s)/E$. Dies begründet Wasser folgendermaßen:

„Wie aus den Gleichungen

$$u = \frac{e}{6\pi\mu a}\left(1 + A\,\frac{l}{a}\right); \qquad v_f = \frac{2}{9}\,\frac{a^2\sigma g}{\mu}\left(1 + A\,\frac{l}{a}\right)$$

ersichtlich, ist u in erster Näherung, namentlich für kleine l/a, umgekehrt proportional der ersten Potenz des Radius, während v_f direkt proportional der zweiten Potenz von a ist. Es werden somit solche Störungen der Messungen, die mit dem Gewicht des Teilchens, also auch mit seiner Größe zusammenhängen, wie z. B. Massenschwankungen, konstante Strömungen usw. einen kleineren Einfluß auf die u-Werte als auf die v_f-Werte haben."

Letzteres ist wohl richtig, hat aber nicht, wie Wasser meint, seinen Grund in dem verschiedenen Grade, in dem a in die beiden Formeln für u und v_f eingeht. Es ist vielmehr das a in der Formel für u der die Beweglichkeit bestimmende hydrodynamische Radius, der durch eine Strömung bei ungeänderter Beweglichkeit nicht beeinflußt wird. In die Fallgeschwindigkeit $v_f = B \cdot mg$ geht dagegen nicht nur die Beweglichkeit, sondern auch das Gewicht ein, das natürlich durch eine Strömung scheinbar geändert wird. Aus diesem Grunde sind seinerzeit die u-Werte zur Elimination der Strömungen eingeführt worden. Dazu ist aber grundsätzlich noch folgendes zu sagen:

Wenn der Kondensator strömungsfrei ist, so ergeben die u-Werte begreiflicherweise nichts anderes als die v_f-Werte. Sind aber Strömungen vorhanden, so ist die Anordnung eben fehlerhaft und es ist unmöglich, den Einfluß einer solchen Strömung auf die Gewichtsbestimmung durch ein Rechenverfahren zu eliminieren. Denn bei allen Messungen, in die das Gewicht eingeht, ist dieses um den unbekannten Einfluß der Strömung gefälscht. In den u selbst ist die Strömung wohl eliminiert, aber in die Formel für das Gewicht $mg = 6\pi\mu\sqrt{\frac{9}{2}\,\frac{\mu}{\sigma g}\,E^{*3}\alpha^3}$ geht die Feldstärke E^*, bei der der Körper schwebt (Schwebefeldstärke), ein, die natürlich durch

die Strömung gefälscht ist. Also ist auch bei dem u-Verfahren der Einfluß der Strömung auf die Gewichtsbestimmung unverändert vorhanden[1]).

Außerdem enthält das u-Verfahren noch die weitere Voraussetzung, daß sich die Ladung des Probekörpers während der ganzen Messung nicht geändert hat bzw. daß im Falle von Umladungen die verschiedenen Ladungswerte sich wie einfache ganze Zahlen verhalten. Dies läßt sich aber, wenn Strömungen vorhanden sind, experimentell gar nicht überprüfen, da die Schwebespannungen bei verschiedenen Gasdrucken auch bei ungeänderter Ladung infolge des Einflusses der Strömung stark verschieden ausfallen können.

II. Da nun die $A^2\sigma$, die aus dem vorbesprochenen u-Verfahren resultieren, noch ziemlich stark schwanken, versucht Wasser das Rechenverfahren zu verbessern. Die Begründung dieses neuen verbesserten Verfahrens beruht aber wieder auf *demselben Trugschluß*, der Annahme nämlich, daß in der Formel $u = \frac{e}{6\pi\mu a}\left(1 + A\,\frac{l}{a}\right)$ die Größe a durch eine konstante Strömung geändert wird. Die Formel $a = \left(\frac{3\,e\,E^*}{4\pi\sigma g}\right)^{1/3}$ gilt, wenn Strömungen vorhanden sind, wohl für den scheinbaren Massenradius, keineswegs aber für den hydrodynamischen Radius, der, wie schon erwähnt, ungeändert bleibt. Es ist also unzulässig, wie Wasser es tut, obige Formel für a in den Ausdruck für u einzusetzen. Da nun die Größen $u \cdot E^{*1/3}$ und $l/E^{*1/3}$, die Wasser zur Elimination von a anstatt u und l einführt, die Strömung erst recht enthalten, kann also von einer Verbesserung natürlich keine Rede sein. Sind die E^* für alle Drucke gleich, so ergibt das neue Verfahren dasselbe Resultat wie das u-Verfahren. Sind aber Strömungen vorhanden, so stellt die neue Berechnungsweise eine willkürliche Modifikation dar, die, wie oben erörtert, physikalisch vollkommen unbegründet ist und mit den wirklichen Verhältnissen nichts zu tun hat.

III. Nehmen wir aber jetzt an, das Verfahren sei korrekt, und sehen wir zu, was aus den Resultaten geschlossen werden kann. Wasser sagt:

„Die Messungen der Geschwindigkeiten kleiner Teilchen bei hohen Drucken bieten somit die Möglichkeit dar, für eine bestimmte Substanz

[1]) Es ist allerdings möglich, durch Kombination von Neigung und Achsenabschnitt die Größe e/A von der Strömung unbeeinflußt zu bestimmen und dann unter Voraussetzung irgendeines Wertes für A die Ladung und die Größe zu berechnen. Dann kann aber von einer experimentellen Bestimmung des Widerstandsgesetzes (Bestimmung von A) nicht mehr die Rede sein und die Beobachtung desselben Probekörpers bei verschiedenen Gasdrucken wird vollkommen überflüssig. Ein solches Verfahren ist methodisch gleichwertig mit einer Bestimmung von Größe und Ladung aus Fall- und Steiggeschwindigkeit bei einem einzigen Gasdruck unter Voraussetzung eines Widerstandsgesetzes.

das Widerstandsgesetz experimentell zu ermitteln und dadurch ein Kriterium für die Regelmäßigkeit der Teilchen aufzustellen. Danach können nur diejenigen Teilchen als regelmäßig, d. h. den Voraussetzungen des zu ermittelnden Widerstandsgesetzes als entsprechend angesehen werden, deren $u \cdot E^{*1/3}$-Werte auf dieselbe Gerade ($u \cdot E^{*1/3} - l/E^{*1/3}$) fallen und keine größeren Abweichungen von derselben aufweisen, als dies die Beobachtungsfehler zulassen. Dies gilt (l. c. Fußnote) „unter der selbstverständlichen (!) Voraussetzung, daß die Ladung des Teilchens eine einfache ist, was hier durchweg der Fall war. Sonst resultiert auch hier eine Kurvenschar mit dem Parameter e." Weiter heißt es dann: „. . . denn die Methode soll frei sein von jeder Annahme über die Ladungen selbst".

Nun ist aber obiges Kriterium alles andere als frei von jeder Annahme über die Ladungen. Aus den Formeln für den Achsenabschnitt α^* und die Neigung β^* der sich ergebenden Geraden

$$\alpha^* = \frac{2}{9}\frac{\sigma g}{\mu}\left(\frac{3e}{4\pi\sigma g}\right)^{2/3}, \quad \beta^* = \frac{2}{9}\frac{\sigma g}{\mu}\left(\frac{3e}{4\pi\sigma g}\right)^{1/3} \cdot A$$

folgt nämlich, daß solche Teilchen, die gleiches A und σ, aber verschiedene Ladungen haben, auch verschiedene Gerade ergeben; Teilchen mit gleichem A und σ würden Gerade ergeben, für die sowohl α^* als auch β^* kleiner sind. *Wasser schließt also von vornherein Teilchen mit größeren Ladungsunterschreitungen als unregelmäßig aus; anders gesagt, ist bei Verwendung dieses Kriteriums implizit vorausgesetzt, daß alle Teilchen gleiche Ladung tragen, also gerade das, was Wasser überhaupt erst beweisen will.* Es hätte sich überhaupt jede Messung erübrigt, wenn man von vornherein Teilchen mit Ladungsunterschreitungen kleinerer Dichte zuzuschreiben gewillt ist. Daß also die sogenannten regelmäßigen Teilchen keine sehr großen Ladungsdifferenzen zeigen, ist keineswegs eine besonders bemerkenswerte Tatsache; denn es sind durch das Kriterium gerade solche Teilchen mit annähernd gleicher Ladung ausgewählt worden.

Wasser gibt zwar nicht explizit an, wie er die α^* und β^* berechnet hat. Es ist aber anzunehmen, daß er diese Größen analog dem u-Verfahren durch Ausgleichung bestimmt hat. Dabei ist nun auf eine Verschiedenheit in den Beobachtungsgleichungen Rücksicht zu nehmen. Diese lauten bei dem u-Verfahren $u_i = \alpha + \beta l_i$. Dabei können die l_i im Vergleich zu den u_i als genau bekannt angenommen werden. Es wird also eine bekannte Funktion der Unbekannten α und β beobachtet. Anders ist dies bei dem neuen Verfahren: Hier lauten die Beobachtungsgleichungen:

$$u_i E_i^{*1/3} = \alpha^* + \beta^* \cdot \frac{l_i}{E_i^{*1/3}}.$$

Hier steht auch rechts das E^*, das durch dieselben Messungen gewonnen wurde wie die u-Werte. Daher müßte man korrekterweise auch an den E^* Verbesserungen anbringen. Dadurch wird das ganze Verfahren außerordentlich kompliziert. Es ist hier nicht der Ort, eine korrekte Form für den Ausgleich anzugeben bzw. zu untersuchen, wie weit ein solcher praktisch überhaupt durchgeführt werden könnte. Jedenfalls ist aber ein Ausgleich, der analog dem u-Verfahren durchgeführt wird, unrichtig.

Sehen wir aber von diesem Umstand ab, so ist noch ein Fehler zu besprechen, den Wasser bei der Berechnung der mittleren Fehler der Größen A und a gemacht hat. Wie man sich leicht durch Nachrechnen überzeugen kann, hat Wasser hierzu ganz analoge Formeln benutzt, wie bei einer früheren Arbeit[1]). Nun sind aber diese Formeln falsch[2]). Auf S. 572 dieser Abhandlung heißt es:

$$\text{„}A^2\sigma = F(\alpha, \beta, E^*) \quad \left(\text{nämlich: } A^2\sigma = \frac{9}{6}\frac{\mu E^*}{g}\cdot\frac{\beta^2}{\alpha}\right), \tag{1}$$

$$e/A = F'(\alpha, \beta) \qquad \left(\text{nämlich: } e/A = 6\pi\mu\cdot\frac{\alpha^2}{\beta}\right).$$

Für das Quadrat des mittleren Fehlers dieser Funktionen gelten die Beziehungen:

$$m^2_{A^2\sigma} = \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)^2 m^2_\alpha + \left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)^2 m^2_\beta + \left(\frac{\partial F}{\partial \overline{E^*}}\right)^2 m^2_{\overline{E^*}},$$

$$m^2_{e/A} = \left(\frac{\partial F'}{\partial \alpha}\right)^2 m^2_\alpha + \left(\frac{\partial F'}{\partial \beta}\right)^2 m^2_\beta.\text{“}$$

Diese von Wasser aufgestellten Formeln würden aber nur dann gelten, wenn die Argumente α, β und $\overline{E^*}$ voneinander unabhängig wären. Dies ist aber nicht der Fall, weil α und β durch Ausgleichung derselben Beobachtungen gewonnen wurden. Das richtige Verfahren ist z. B. von Helmert (Die Ausgleichungsrechnung ... 3. Aufl., S. 180) angegeben:

„Ist der mittlere Fehler in der Bestimmung der Funktion $F(X, Y, Z, T)$ zu suchen, wenn man für die wahren Werte X, Y, Z, T die durch Ausgleichung vermittelnder Beobachtungen bestimmten Werte x, y, z, t setzt,

[1]) E. Wasser, ZS. f. Phys. **45**, 561, 1927.

[2]) Leider hat Wasser, obwohl ihn andere und in der Folge auch ich auf diesen Fehler aufmerksam machten und ich ihn ersuchte, diesen Fehler zu berichtigen, diese Berichtigung nicht vorgenommen. Diese von Wasser initiierte falsche Fehlerbestimmung wurde auch in folgende von Wasser beaufsichtigte Arbeiten übernommen, die in dieser Zeitschrift zum Abdruck gelangt sind: O. Trauner, ZS. f. Phys. **46**, 237, 1927; H. Feiner, ebenda **59**, 731, 1930; M. Slopkovitzer, ebenda **59**, 754, 1930; S. Virtel, ebenda **59**, 771, 1930.

also $F(x, y, z, t)$ als Funktionswert annimmt, so müssen in diesem Ausdruck erst die Beobachtungswerte l eingeführt werden, denn nur diese sind unabhängig voneinander, nicht aber die berechneten Werte x, y, z. t."

Daraus geht hervor, daß in der früheren Arbeit[1]) sämtliche Fehler der Größen $A^2\sigma$, e/A, A, a und e unrichtig bestimmt sind. Von den mittleren Fehlern, die in der im vorliegenden besprochenen Arbeit angegeben werden, sind die Größen m_A und m_a unrichtig.

IV. Die von Wasser als unregelmäßig bezeichneten Teilchen bilden ein unentwirrbares Gemisch von Teilchen mit kleineren Ladungen, weiter von Messungen, die grobe Fehler aufweisen, und endlich vielleicht auch von solchen Partikeln, die tatsächlich unregelmäßig sind. Die Kurven, die Wasser angibt, sind wenig geeignet, die Fehler der Messungen aufzuzeigen, da diese Kurven keineswegs ein klares Bild der Messungen ergeben. Daher sollen zur Beurteilung der Meßpräzision einige $(v - l)$-Kurven wiedergegeben werden, die auf Grund der Originalprotokolle berechnet wurden (Fig. 1). Es sei gleich bemerkt, daß auch die $(v - l)$-Kurven einer großen Anzahl der übrigen unregelmäßigen Probekörper, die hier aus Platzersparnis nicht aufgetragen wurden, ein ganz ähnliches Bild zeigen. Wären die Messungen experimentell korrekt durchgeführt, so müßten alle Punkte, die zu demselben Probekörper gehören, auf einer einheitlichen Kurve liegen; dies auch dann, wenn die Teilchen unregelmäßig sind. Es ist also wohl klar, daß Resultaten von solch fehlerhaften Messungen keine physikalische Bedeutung zukommen kann. Es läßt sich daher nicht feststellen, wieweit wirklich unregelmäßige Teilchen vorhanden waren, aber es ist offenkundig, daß die Kleinheit der $A^2\sigma$ einfach durch falsche Messung hervorgerufen sein kann. Zur weiteren Beleuchtung des Beobachtungsmaterials seien die Schwebefeldstärken einiger Teilchen in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

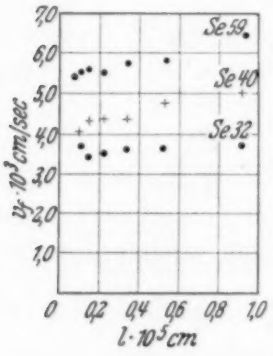


Fig. 1.

Wie ersichtlich, sind die Unterschiede zwischen den E^* bei den verschiedenen Gasdrucken außerordentlich groß. Wenn die Ladung des Teilchens gleichgeblieben ist, so deutet die Verschiedenheit der E^* auf sehr starke Störungen hin, die die Messungen natürlich unbrauchbar machen. Mit Rücksicht auf das unregelmäßige Aussehen der $(v - l)$-Kurven scheint dies auch tatsächlich der Fall gewesen zu sein. Andererseits könnte die

[1]) ZS. f. Phys. **45**, 561, 1927.

Tabelle.

Nr. 15				Nr. 32		Nr. 50	
p (mm Hg)	E* (elst.-Einh.)	p	E*	p	E*	p	E*
749,7	0,341	2203	0,447	762	0,587	744	0,529
527,6	0,378	2957	0,466	1336	0,620	1326	0,485
342,7	0,365	3645	0,486	2072	0,644	2024	0,450
244,6	0,383	4767	0,501	3153	0,634	3150	0,411
166,4	0,381	6088	0,508	4823	0,654	4644	0,348
754,0	0,409	7372	0,551	6574	0,694	6446	0,341
1490	0,442						

Verschiedenheit der Schwebespannungen auch durch Ladungsänderungen erklärt werden. Aber dann werden natürlich alle Resultate, da sie aus einem Verfahren gewonnen wurden, das die Konstanz der elektrischen Ladung voraussetzt, vollkommen sinnlos.

Aus der Tatsache, daß bei diesen unregelmäßigen Teilchen die e/A weniger schwanken als die $A^2\sigma$, schließt Wasser, daß nicht die Ladungen, sondern die Dichten dieser Teilchen variieren. Es seien nun die Werte von e/A der Größe nach geordnet angeführt: 3,715, 3,868, 4,419, 4,878, 4,914, 5,022, 5,320, 5,398, 5,453, 5,808, 5,941, 6,073, 6,361, 8,269, 9,804, 10,005, 12,298.

Das e/A schwankt also von 3,715 bis 12,298, wenn man nicht, wie Wasser es tut, die vier größten Werte von e/A einer doppelten Ladung zuschreibt. (Also gleichzeitig den Wert 8,269 und den Wert 12,298.) Dies ist aber vollkommen unberechtigt und willkürlich. Dazu kommt noch, daß man es dann als Zufall ansehen müßte, daß gerade bei diesen vier Teilchen die kleinsten Werte für $A^2\sigma$ resultieren. Wasser sagt nun weiter:

„Das oben aufgestellte Kriterium für die Richtigkeit der Größen- und Ladungsbestimmung kleiner Teilchen aus einem Widerstandsgesetz, auf die in diesem Abschnitt behandelten Teilchen angewendet, zeigt, daß die unter Voraussetzung einer konstanten, kompakten Dichte berechneten kleineren Ladungen als das Elektron nur scheinbare sind und bloß Rechengrößen ohne reelle Bedeutung darstellen. Das richtigere Verfahren bei diesen Teilchen wäre, in Anbetracht der ziemlich (!) konstanten e/A-Werte, die Konstante A, die für Selen auf Grund der Messungen an regulären Teilchen gewonnen wurde, vorauszusetzen und aus den e/A-Werten die Ladung zu berechnen. Setzt man also in den Mittelwert der e/A, der sich zu 5,379 ergeben hat, die mittlere Konstante für Selen $A = 0{,}887$ ein, so erhält man für die mittlere Ladung dieser unregelmäßigen Teilchen den Wert $4{,}771 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh., also genau den Elektronenwert."

Dazu ist zu sagen: Auf Grund von derart fehlerhaften Messungen ist es überhaupt unmöglich, eine andere Aussage zu machen, als daß die Messungen eben falsch sind. Führt man aber doch das von Wasser als „richtigeres Verfahren" bezeichnete Einsetzen von $A = 0{,}887$ wirklich durch, so erhält man folgende Ladungsreihe[1]): 3,295, 3,431, 3,667, 3,920, 4,327, 4,348, 4,359, 4,437, 4,455, 4,719, 4,788, 4,837, 5,152, 5,270, 5,387, 5,454, 5,642.

Obwohl bei dieser Berechnung die völlig unberechtigte Repartition in den vier erwähnten Fällen ebenfalls durchgeführt worden ist, schwanken die Ladungen von 3,295 bis 5,642. Von einer Ladungskonstanz kann daher nicht einmal andeutungsweise die Rede sein. Jede objektive Beurteilung obiger Ladungsreihe muß ergeben, daß die fast exakte Übereinstimmung des Mittelwertes mit dem üblichen Werte für das sogenannte elektrische Elementarquantum bestenfalls einen Zufall darstellt.

V. Von den vier Teilchen, die sowohl bei hohen als bei tiefen Gasdrucken gemessen wurden, gehören drei zu den „unregelmäßigen" und nur eines zu den „regelmäßigen" Teilchen. Wasser sagt hierüber: „Die $u \cdot E^{*1/3} - l/E^{*1/3}$-Kurven dieser Teilchen sind in Fig. 5 eingetragen. Wie man sieht, liegen nur die Punkte des Teilchens Nr. 18 auf einer Geraden, während die Kurven der anderen drei Teilchen merkwürdige Knicke beim Abszissenwert 1 aufweisen. Nun gehört aber das Teilchen Nr. 18 zu den regelmäßigen, die richtige Konstanten A liefern und durchweg Elektronenladungen tragen."

Nun wäre es doch merkwürdig, daß gerade der Abszissenwert 1 für die Teilchen von einer solchen Bedeutung sein sollte. Betrachtet man aber die $(v - l)$-Kurven dieser Teilchen, die in Fig. 2 bis 4 wiedergegeben sind, so erkennt man, daß es sich bei diesen Knicken einfach um einen groben Meßfehler handelt. Bei Teilchen 15, 16 und 30 sind die beiden Atmosphärenpunkte, von denen der eine mit dem Druckteil und der andere mit dem Vakuumteil der Anordnung gemessen worden ist, ganz verschieden. Dies deutet natürlich auf einen ganz groben Fehler der Apparatur hin. Außerdem ist z. B. bei Probekörper 15 der weitere Verlauf im Gebiete hohen Druckes überhaupt keine einheitliche Kurve, sondern ein ungeordnetes Chaos von Punkten. Damit erübrigt sich wohl auch jede weitere Diskussion des Knickes, der nach Ansicht von Wasser für die unregelmäßigen Teilchen, also für die Teilchen mit Ladungsunterschreitungen charakteristisch sein soll. Aus alledem geht hervor, daß aus den „unregelmäßigen" Teilchen

[1]) Ob Wasser die drei Ladungswerte, die sich aus den Beobachtungen bei niedrigen Gasdrucken ergeben, bei seiner Mittelbildung verwertet hat, entzieht sich der Beurteilung, ist aber ganz bedeutungslos.

überhaupt nichts geschlossen werden kann, da diese Messungen zum Teil offensichtlich mit groben Fehlern behaftet sind.

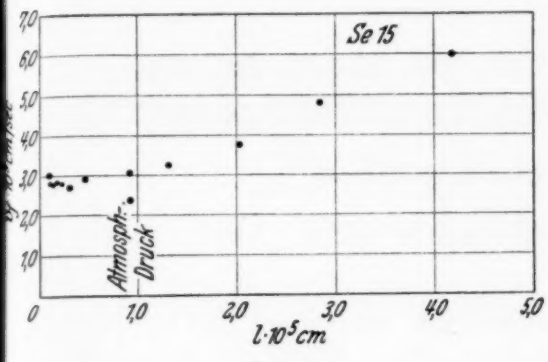


Fig. 2.

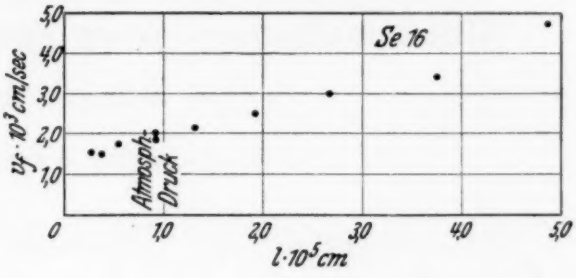


Fig. 3.

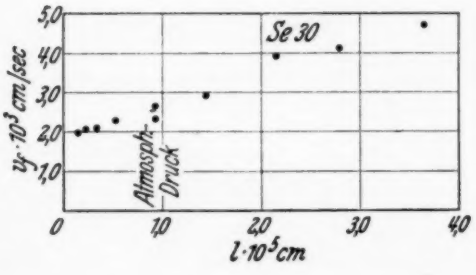


Fig. 4.

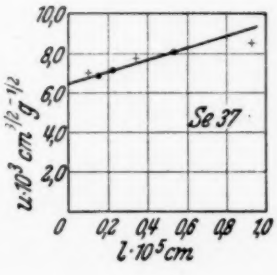


Fig. 5.

VI. Endlich ist noch zu bemerken, daß sowohl bei regelmäßigen als auch bei unregelmäßigen Teilchen in vielen Fällen einzelne Punkte weggelassen sind, ohne daß hierfür im Meßprotokoll ein begründeter Anlaß vorhanden wäre. So sind z. B. bei Probekörper 37 sechs Punkte gemessen worden; drei wurden weggelassen und durch die übrigen drei eine Kurve gelegt. Aus der Darstellung der u-Kurve bei Wasser kann man entnehmen, welche Punkte weggelassen wurden. In Fig. 5 ist nun diese Kurve wiedergegeben, wobei die weggelassenen Punkte durch + bezeichnet sind. Welche Punkte bei der Berechnung nach dem neuen Verfahren weggelassen wurden, geht aus der Abhandlung nicht hervor, es waren jedoch sicherlich drei andere Punkte, da dies mit Sicherheit aus der großen Diskrepanz der beiden Resultate hervorgeht. So gibt Wasser für das $A^2\sigma$ aus den u-Werten gerechnet 4,658 und nach dem neuen Verfahren 3,259. Resultaten, die auf solche Weise gewonnen werden, kann wegen der großen Willkür keine Bedeutung zukommen.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität.

Bemerkung zu der Arbeit von Kurt Sitte: „Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten“ [1]).

Von **Johannes Zirkler** in Berlin.

(Eingegangen am 16. Dezember 1932.)

Aus Messungen der Diffusionskoeffizienten berechnet Sitte wahre Assoziationsgrade, die seiner Ansicht nach über die eventuelle Genauigkeit seiner Werte hinaus von den entsprechenden Größen Nernsts abweichen, abgeleitet aus dem Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärmen.

Ich gebe eine Zusammenstellung der prozentischen Assoziationen

a) nach Nernst,

b) nach Sitte,

c) nach einer empirischen Formel von mir, die eingehend in der ZS. f. physik. Chem., demnächst erscheinend, begründet ist; die Werte beziehen sich auf 0,1 n und 18°:

	a)	b)	c)
LiCl	0 %	3 %	6 %
NaCl	1	7	5
KCl	2	8	5

Die von mir vertretene Ansicht, daß in die Verdünnungswärme in erheblichem Maße die positive Hydratationswärme der Ionen mit eingeht, und falls nicht zahlenmäßig berücksichtigt, zu niedrige Assoziationsgrade ergibt, gewinnt meines Erachtens beim Vergleich dieser Werte erneut eine Stütze.

Berlin, 15. Dezember 1932.

[1]) Kurt Sitte, ZS. f. Phys. **79**, 342, 1932.

Bemerkungen zu der Arbeit von H. Seemann: „Korrektionsrechnungen für Röntgenspektrometer“[1].

Von **Manne Siegbahn** in Upsala, Schweden.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Dezember 1932.)

In der zitierten Arbeit wird nach einigen Ausführungen persönlicher Art folgendes gesagt:

„Diese Feststellung dient lediglich als Hinweis darauf, daß die folgenden Korrekturrechnungen nicht nur für die eigenen Konstruktionen des Verfassers gelten, sondern ebenso für die Siegbahnschen Ausführungsformen der Lochkameraspektrographen, Schneidenspektrographen und Fensterspektrographen. . . .“

Es ist nach dieser Einleitung sowie nach der vorangestellten Zusammenfassung des Inhalts der zitierten Arbeit überraschend, zu finden, daß die von Herrn Seemann behandelte Korrektionsrechnung bei den im hiesigen Institut verwandten Präzisionsmethoden grundsätzlich nicht in Frage kommen kann. Man sieht dies sehr leicht ein, wenn man die der Arbeit von Seemann entnommene Fig. 1 heranzieht. Bei den von Seemann besprochenen Meßmethoden kommt es darauf an, mit Hilfe der zwei Linien L_1 und L_2 mit *bekannten* Wellenlängen die unbekannte Wellenlänge der gleichzeitig registrierten Linie L_x zu interpolieren. In der Arbeit von Seemann heißt es dann wie folgt:

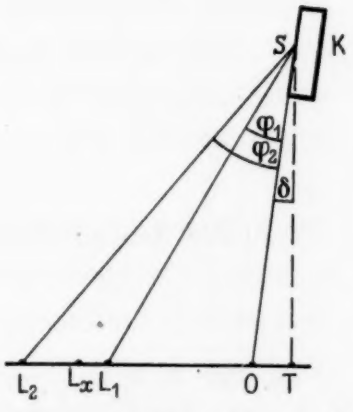


Fig. 1.

„Während man bei kleinen Winkeln φ und kleinen Abständen a und b die Wellenlänge L_x für gewöhnliche spektroskopische Zwecke mit großer Genauigkeit einfach linear interpolieren kann, da die gemessene Tangentenlänge dem Sinus hinreichend genau proportional ist, müssen für Präzisionsmessungen auch bei kleinen Winkeln Korrekturen angebracht werden.“

Schon aus dem Umstand, daß bei den im hiesigen Institut für Präzisionsmessungen benutzten Verfahren überhaupt keine Interpolation in Frage kommt, erhellt es, daß diese Korrektionsrechnungen für unsere

[1]) ZS. f. Phys. **79**, 661 — 667, 1932.

Methoden vollständig irrelevant sind. Bei diesen Methoden handelt es sich, wie jeder Fachmann auf diesem Gebiet wissen dürfte, um eine *Absolutmessung* in dem Sinne, daß eine Spektrallinie von unbekannter Wellenlänge mittels eines Umlegeverfahrens zweimal auf derselben Platte registriert wird und die Wellenlänge dann *ohne Bezug auf eine andere bekannte Linie* bestimmt werden kann.

Wenn Herr Seemann glaubt, daß die in seiner Arbeit dargelegten Korrekturrechnungen bei den von uns verwandten Präzisionsmeßmethoden gelten, so kann dies nur dadurch erklärt werden, daß Herr Seemann diese Methoden nicht kennt oder sie vollständig mißverstanden hat. Daß die in der zitierten Arbeit gemachten „Feststellungen" unter diesen Umständen sachlich unbegründet sind, dürfte keine weiteren Erörterungen nötig haben.

Upsala, 25. Dezember 1932.

Berichtigung

zu der Arbeit: Abweichungen von der Summenregel im Spektrum des Strontiums[1]).

Von **W. Kast** in Utrecht.

S. 733, Z. 3, lies „die Linie $4\,^3D_3 - 2\,^3P_2$", statt $4\,^3D_1 - 2\,^3P_2$. S. 733, Z. 8, lies „Die Linie 4968 Å", statt 4972 Å.

[1]) ZS. f. Phys. **79**, 731—735, 1932.

Über die höheren Ionisierungsspannungen der Atome im Thomas-Fermischen Modell.

Von **A. Sommerfeld** in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Dezember 1932.)

Eine kürzlich veröffentlichte Formel für Ionisierungsspannungen wird berichtigt. Die neue Formel approximiert den wirklichen Verlauf der höheren Ionisierungsspannungen von unten her durch eine abgeglättete Kurve.

In einer vorangehenden Arbeit[1]) wurde als Beispiel für die asymptotische Integration der Thomas-Fermischen Differentialgleichung unter anderem die Frage der „totalen und stufenweisen Ionisierungsspannung" kurz behandelt. Herr H. Bethe hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß die dortige Anwendung der Emden-Milneschen Gleichung auf das Ion nicht korrekt ist, daß nämlich zu dem von mir berücksichtigten Gliede ein der Größe nach überwiegendes Glied hinzutritt, herrührend von der beim Ion endlichen oberen Grenze der Integration. Durch diese Verbesserung wird die Berechnung der Ionisierungsspannungen recht befriedigend und für die Beurteilung des statistischen Atommodells lehrreich. Um den Unterschied zwischen Ion und neutralem Atom klarzustellen, muß ich die Entwicklungen von Milne[2]), welche die thermodynamischen Überlegungen Emdens ins Analytische übersetzen, hier in den Bezeichnungen von I teilweise wiederholen.

1. Die elektrostatische Energie. Sie setzt sich zusammen aus der Wechselwirkung W_1 zwischen Kern (Ladung Ze) und Elektronenwolke (Dichte ϱ) und aus der Wechselwirkung W_2 innerhalb der Elektronenwolke (Dichten ϱ, ϱ' im Abstand R voneinander):

$$W = W_1 + W_2, \quad W_1 = Ze \int \frac{\varrho \, d\tau}{r}, \quad W_2 = \frac{1}{2} \int \frac{\varrho \, \varrho'}{R} d\tau \, d\tau'.$$

Es sei χ das elektrische Potential des ganzen Ladungssystems, Kern + Elektronenwolke, definiert 1. durch die Poissonsche Gleichung

$$\Delta\chi = -4\pi\varrho \ldots r > 0, \tag{1}$$

2. durch das Verhalten in der Nähe des Kerns

$$\chi = \frac{Ze}{r} + \chi_1(r), \tag{1a}$$

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **78**, 283, 1932; insbesondere § 3 unter Nr. 4. Hinweise auf diese Arbeit werden durch I gekennzeichnet werden.

[2]) E. A. Milne, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 794, 1927.

wo $\chi_1(r)$ den Elektronenanteil am Potential bedeutet und für $r \to 0$ endlich ist, und 3. durch das Verhalten im Unendlichen

$$\chi = 0 \quad \text{für} \quad r = \infty. \tag{1b}$$

Dann ist das in W_1 vorkommende Integral gleich dem Anteil der Elektronenwolke am Potential χ für $r = 0$; also

$$\int \frac{\varrho \, d\tau}{r} = \chi_1(0), \quad W_1 = Ze\,\chi_1(0).$$

Andererseits liefert eine Umrechnung von W_2, bei der die vorstehenden Definitionsgleichungen von χ und die Kugelsymmetrie der Elektronenwolke benutzt wird:

$$W_2 = \tfrac{1}{2}\int \varrho\chi \, d\tau - \tfrac{1}{2} Ze\,\chi_1(0).$$

Man hat also im ganzen

$$W = W_1 + W_2 = \frac{Ze}{2}\chi_1(0) + \frac{1}{2}\int \varrho\chi \, d\tau. \tag{2}$$

Hier sind beide Glieder rechts negativ wegen $\chi_1 < 0$ und $\varrho < 0$. Die Gleichungen (1) und (2) gelten ebenso für das Ion wie für das neutrale Atom.

Nach der Fermischen Statistik ist

$$\left.\begin{aligned} \varrho &= C\chi^{3/2} \text{ beim neutralen Atom,} \\ \varrho &= C(\chi - \chi_0)^{3/2} \text{ für } r < r_0, \quad \varrho = 0 \text{ für } r \geqq r_0 \text{ beim Ion,} \\ C &= -\frac{8\pi e}{3h^3}(2me)^{3/2}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Hier bedeutet χ_0 den Wert von χ an der Oberfläche $r = r_0$ des Ions, und es ist [vgl. I, (2a)]

$$\chi_0 = \frac{\sigma e}{r_0}, \tag{4}$$

wo σ die Anzahl der Elektronen bedeutet, die dem Ion zur Neutralisierung fehlen. χ_0 ist positiv, da e positiv zu rechnen ist (σe = überschießende Kernladung). Ebenso hat man (vgl. I, S. 284):

$$\frac{d\chi}{dr} = -\frac{\sigma e}{r_0^2} \quad \text{für } r = r_0. \tag{4a}$$

Wir untersuchen mit Emden-Milne das Integral

$$\int \varrho\chi \, d\tau,$$

interessieren uns aber hier speziell für das Ion. Setzen wir

$$\zeta = \chi - \chi_0, \tag{4b}$$

so wird, da χ_0 eine Konstante ist,

$$\int \varrho \chi \, d\tau = \chi_0 \int \varrho \, d\tau + \int \zeta \varrho \, d\tau.$$

Hier ist das erste Integral gleich $-(Z-\sigma)\, e\chi_0$, das zweite schreiben wir mit Benutzung von (3)

$$\int \zeta \varrho \, d\tau = 4\pi C J, \quad J = \int_0^{r_0} \zeta^{5/2} r^2 \, dr. \tag{5}$$

Somit

$$\int \varrho \chi \, d\tau = -(Z-\sigma)\, e\chi_0 + 4\pi C J. \tag{5a}$$

Andererseits können wir statt J auch schreiben:

$$J = \int_0^{r_0} \eta^{5/2} \frac{dr}{\sqrt{r}}, \quad \eta = r\zeta.$$

Dies formen wir, ähnlich wie Milne, l. c., durch wiederholte partielle Integration um:

$$J = \left| 2\eta^{5/2} \sqrt{r} \right|_0^{r_0} + 5K, \quad K = -\int_0^{r_0} \eta^{3/2} \frac{d\eta}{dr} \sqrt{r} \, dr. \tag{6}$$

Nach (1) und (3) ist aber

$$-4\pi C \zeta^{3/2} = \Delta \zeta = \frac{1}{r} \frac{d^2\eta}{dr^2}, \tag{6a}$$

daher

$$4\pi C K = \int_0^{r_0} r \frac{d\eta}{dr} \frac{d^2\eta}{dr^2} \, dr = \frac{1}{2} \int_0^{r_0} r \frac{d}{dr} \left(\frac{d\eta}{dr} \right)^2 dr$$

$$= \left| \frac{1}{2} r \left(\frac{d\eta}{dr} \right)^2 \right|_0^{r_0} - \frac{1}{2} K_1, \tag{6b}$$

$$K_1 = \int_0^{r_0} \left(\frac{d\eta}{dr} \right)^2 dr = \left| \eta \frac{d\eta}{dr} \right|_0^{r_0} - K_2. \tag{6c}$$

Hier ist

$$K_2 = \int \eta \frac{d^2\eta}{dr^2} \, dr$$

nach (6a) gleich $-4\pi CJ$. Zusammenfassend erhalten wir aus (6), (6a, b, c), indem wir von η zu ζ zurückgehen:

$$4\pi C J = \frac{5}{7} \left| \frac{4}{5} 4\pi C r^3 \zeta^{5/2} + r^2 \frac{d\zeta}{dr} \left(\zeta + r \frac{d\zeta}{dr} \right) \right|_0^{r_0}.$$

Rechts verschwindet das erste Glied sowohl an der unteren Grenze (wegen $r = 0$) wie an der oberen (wegen $\zeta = 0$). Im zweiten Glied wird an der unteren Grenze wegen (1a) und (4b)

$$r^2 \frac{d\zeta}{dr} = -Ze, \quad \zeta + r\frac{d\zeta}{dr} = \chi_1(0) - \chi_0,$$

an der oberen wegen $\zeta = 0$ und (4a, b)

$$r^2 \frac{d\zeta}{dr} = -\sigma e, \quad \zeta + r\frac{d\zeta}{dr} = -\frac{\sigma e}{r_0}.$$

Somit

$$4\pi CJ = \frac{5}{7}\left(\frac{\sigma^2 e^2}{r_0} + Ze\,(\chi_1(0) - \chi_0)\right). \tag{7}$$

Entsprechend der von Fermi eingeführten Verteilungsfunktion $\varphi(x)$ des neutralen Atoms definieren wir beim Ion von der überschießenden Kernladung σe [vgl. I, (2a)]:

$$\varphi_\sigma(x) = \frac{r}{Ze}(\chi(r) - \chi_0), \quad x = \frac{r}{\mu}, \quad \mu = aZ^{-1/3}\left(\frac{9\pi^2}{128}\right)^{1/3} \tag{8}$$

und erhalten daraus durch Differentiation nach x mit Rücksicht auf (1a):

$$\varphi_\sigma'(0) = \left(\frac{d}{dx}\varphi_\sigma(x)\right)_{x=0} = \frac{\mu}{Ze}(\chi_1(0) - \chi_0). \tag{8a}$$

Statt (7) können wir also schreiben:

$$4\pi CJ = \frac{5}{7}\left(\frac{\sigma^2 e^2}{r_0} + \frac{Z^2 e^2}{\mu}\varphi_\sigma'(0)\right). \tag{9}$$

Unser Ausdruck für W lautete nach (2) und (5a):

$$W = \frac{Ze}{2}(\chi_1(0) - \chi_0) + \frac{\sigma e}{2}\chi_0 + \frac{1}{2}4\pi CJ,$$

also wegen (4) und bei abermaliger Benutzung von (8a):

$$W = \frac{1}{2}\left(\frac{Z^2 e^2}{\mu}\varphi_\sigma'(0) + \frac{\sigma^2 e^2}{r_0} + 4\pi CJ\right).$$

Dies ist aber wegen (9) identisch mit

$$W = \left(1 + \frac{5}{7}\right)\left(\frac{\sigma^2 e^2}{2r_0} + \frac{Z^2 e^2}{2\mu}\varphi_\sigma'(0)\right).$$

Die kinetische Energie unseres Ladungssystems ist nach dem Virialsatz[1]) die Hälfte von $-W$. Für die Gesamtenergie ε bleibt daher

$$\varepsilon = -\frac{W}{2} + W = \frac{6}{7}\left(\frac{\sigma^2 e^2}{2r_0} + \frac{Z^2 e^2}{2\mu}\varphi_\sigma'(0)\right).$$

[1]) Einen ausdrücklichen Beweis dieses Satzes für das Thomas-Fermische Modell gibt V. Fock, Phys. ZS. der Sowjetunion **1**, 747, 1932.

Hierfür schreiben wir mit Rücksicht auf (8), indem wir $r_0 = \mu x_0$ setzen:

$$\varepsilon = \frac{6}{7}\left(\frac{128}{9\pi^2}\right)^{1/3} \frac{e^2}{2a} Z^{1/3}\left(\frac{\sigma^2}{x_0} + Z^2 \varphi_\sigma'(0)\right). \tag{10}$$

2. Die Ionisierungsspannungen. Nennen wir „totale Ionisierungsspannung" des Ions diejenige Arbeit, die nötig ist, um sämtliche Elektronen des Ions zu entfernen, und bezeichnen wir dieselbe, wenn wir sie in Teilen der Ionisierungsspannung des Wasserstoffs messen ($e^2/2a = 13{,}53$ Volt) mit S_σ, so gilt nach (10)

$$-S_\sigma = 0{,}97\, Z^{1/3}\left(\frac{\sigma^2}{x_0} + Z^2 \varphi_\sigma'(0)\right).$$

Die totale Ionisierungsspannung des neutralen Atoms ist entsprechend, wenn wir hier den Index $\sigma = 0$ weglassen:

$$-S = 0{,}97\, Z^{7/3} \varphi'(0), \quad \varphi'(0) = -1{,}589. \tag{11}$$

Daher die „stufenweise Ionisierungsspannung", d. h. die Arbeit, die aufzuwenden ist, um das neutrale Atom in das σ-Ion überzuführen:

$$S - S_\sigma = 0{,}97\, Z^{1/3}\left(\frac{\sigma^2}{x_0} + Z^2\left(\varphi_\sigma'(0) - \varphi'(0)\right)\right). \tag{12}$$

Gleichung I (67) stimmt mit (11) überein, Gleichung I (68) aber ist von (12) verschieden, indem dort das Glied σ^2/x_0 versehentlich fortgelassen ist. Wir überzeugen uns, daß dieses Glied das zweite in der Klammer von (12) überwiegt. Zu dem Ende führen wir wie in I (69) die Größe $\varkappa$ ein:

$$\varphi_\sigma'(0) - \varphi'(0) = -\varkappa, \quad \varkappa = \frac{1{,}89}{(1+z_0)^{\lambda_1/\lambda}}, \quad z_0 = \left(\frac{x_0}{12^{2/3}}\right)^{\lambda}.$$

Dann entsteht aus (12)

$$S - S_\sigma = 0{,}97\, Z^{1/3} \frac{\sigma^2}{x_0}\left(1 - \left(\frac{Z}{\sigma}\right)^2 \frac{1{,}89\, x_0}{(1+z_0)^{\lambda_1/\lambda}}\right). \tag{13}$$

Benutzt man hier die Näherungsgleichungen I (41 a) und I (42), so erhält man für die Klammer der letzten Gleichung

$$1 - \frac{1{,}89 \cdot 12^{2/3}}{\lambda_1^{\frac{\lambda_1 - 1}{3}}}\left(\frac{\sigma}{Z}\right)^{\frac{\lambda_1 - 7}{3}}$$

oder mit $\lambda_1 = 7{,}772$, $\frac{\lambda_1 - 7}{3} \sim \frac{1}{4}$:

$$1 - 0{,}0968\left(\frac{\sigma}{Z}\right)^{1/4}. \tag{13a}$$

Das zweite (früher berücksichtigte) Glied beträgt also in allen Fällen weniger als $^1/_{10}$ des ersten (früher versehentlich fortgelassenen) Gliedes.

Um Gleichung (13) für die numerische Rechnung fertig zu machen, benutzen wir für x_0 den aus I (41) folgenden Näherungswert [vgl. I (42) und I (43a)]:

$$x_0 = 12^{2/3}\left(\frac{\lambda_1 Z}{\sigma}\right)^{1/3}\left(1-\left(\frac{\sigma}{Z}\right)^{1/4}\right) \tag{13b}$$

und ersetzen die Klammer in (13) durch (13a):

$$S - S_\sigma = 0{,}093\,\frac{\sigma^{7/3}}{1-\left(\frac{\sigma}{Z}\right)^{1/4}}\left(1-0{,}0968\left(\frac{\sigma}{Z}\right)^{1/4}\right)$$

$$= 0{,}093\,\frac{\sigma^{7/3}}{1-0{,}903\left(\frac{\sigma}{Z}\right)^{1/4}}. \tag{14}$$

Bei dieser Bestimmung wurde unsere frühere asymptotische Darstellung insofern indirekt benutzt, als aus ihr die Gleichung I (41) für den Ionenradius und der Näherungswert (13b) für x_0 folgt. Wo letzterer nicht ausreicht (bei kleinem Z), wäre Gleichung (13) zu benutzen und x_0 aus I (41) numerisch zu berechnen.

3. Numerisches. Die erste Ionisierungsspannung ist nach (14) gegeben durch

$$S - S_1 = \frac{0{,}093}{1-0{,}903\,Z^{-1/4}}, \tag{15}$$

die Summe der ersten und zweiten Ionisierungsspannungen durch

$$S - S_2 = \frac{0{,}093\cdot 2^{7/3}}{1-0{,}903\,(Z/2)^{-1/4}} \tag{15a}$$

usf. Durch Differenzbildung haben wir die Möglichkeit, jede beliebige Ionisierungsspannung durch einen analytischen Ausdruck darzustellen, allerdings nur sehr schematisch, da von dem Schalenbau und der bei abgeschlossenen Schalen erhöhten Stabilität des Elektronengebäudes im statistischen Modell nichts enthalten ist.

Allgemein werden wir erwarten, daß die berechneten Ionisierungsarbeiten zu klein ausfallen müssen, weil das statistische Modell des neutralen Atoms ins Unendliche reicht und auch die Modelle der Ionen größer sind als in Wirklichkeit. Deshalb können wir, was insbesondere die erste Ionisierungsspannung betrifft, nur bei den Alkalien eine leidliche Übereinstimmung erwarten, weil bei ihnen die Bahn des Valenzelektrons tatsächlich weit auslädt. Wir vergleichen daher in Tabelle 1 die nach (15) berechneten Werte mit den (durch 13,53 Volt dividierten) Beobachtungswerten der

Alkalien, wobei zu bemerken ist, daß im Falle des Li (nur drei Elektronen) die statistische Behandlung eigentlich widersinnig ist.

Tabelle 1.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Berechnet . .	0,29	0,185	0,164	0,147	0,141
Beobachtet . .	0,397	0,378	0,319	0,308	0,287

Die berechneten Werte sind, wie man sieht, etwa um die Hälfte zu klein, zeigen aber den richtigen Gang, der ersichtlich von dem Nenner in

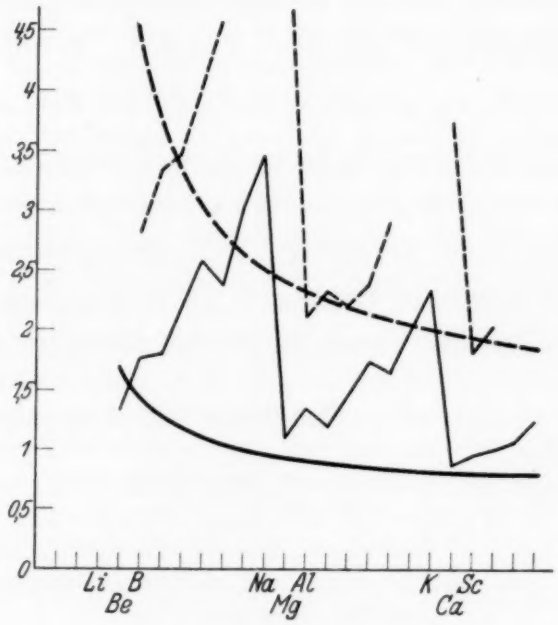


Fig. 1.
Unteres Kurvenpaar: Zweite Ionisierungsspannung (I. S.), oberes gestricheltes Kurvenpaar: dritte I. S., die Zackenkurve aus den Beobachtungen entnommen (Pauling und Goudsmit, Structure of Line Spectra, New York 1930, S. 168, oder Landolt-Börnstein, Ergb. II b, S. 567), die glatte Kurve nach den Gleichungen (15), (15a) berechnet. Die Zahlen an der Ordinatenachse bedeuten I. S. in Volt, geteilt durch 13,53.

(15) herrührt. Bei anderen Elementen, insbesondere den Edelgasen, wäre der Unterschied zwischen den berechneten und beobachteten Werten natürlich viel größer.

Ein günstigeres Bild liefern die höheren Ionisierungsspannungen. Unsere Figur zeigt die zweite und dritte Ionisierungsspannung. Bei jener liegen die Minima der Beobachtungskurve wenn überhaupt nur noch wenig über der berechneten Kurve, bei dieser bereits durchweg unterhalb derselben. Man darf also vermuten, daß bei wachsendem Ionisierungsgrad die statistische Theorie sich mehr und mehr dem ausgeglichenen Mittel der tatsächlichen Werte anpassen wird. Dies wird durch die freilich nicht zahl-

reichen Beobachtungswerte (vgl. die in der Unterschrift unserer Figur zitierten Tabellen) für die vierte und fünfte Ionisierungsspannung bestätigt.

Wir kommen schließlich auf die I, S. 307 berührte, astrophysikalisch interessante Frage[1]) zurück: Welche Energie ist zum Abbau eines Atoms bis zur K-Schale erforderlich?

Die Antwort ergibt sich daraus, daß nach Hylleraas[2]) die Energie der K-Schale, also eines Zwei-Elektronensystems, für große Z angenähert gleich ist

$$S_{Z-2} = 2Z^2 - \tfrac{5}{4}Z - \cdots$$

Diese Energie haben wir von der Energie des neutralen Atoms abzuziehen, nämlich nach Gleichung (11) von $S = 1{,}54\,Z^{7/3}$. Somit

$$S - S_{Z-2} = 1{,}54\,Z^{7/3} - 2Z^2 + \tfrac{5}{4}Z + \cdots \qquad (16)$$

Man würde zu einer etwas anderen Formel kommen, wenn man unsere Gleichung (14) auf den Fall $\sigma = Z - 2$ extrapolieren würde. Diese Extrapolation wäre aber nicht berechtigt, weil die Gleichung I (41), die zur Bestimmung der Ionengröße diente, im Falle $\sigma = Z - 2$ im allgemeinen keine Wurzel mehr hat (sie war ja unter der Annahme $\sigma \ll Z$ gewonnen).

---

[1]) Vgl. hierzu O. Laporte, Handbuch der Astrophysik III, 2, S. 694. Berlin, Springer, 1930.

[2]) E. Hylleraas, ZS. f. Phys. **65**, 209, 1930.

Allgemeine Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien [1]).

Von **W. Lenz** in Hamburg.

(Eingegangen am 22. Dezember 1932.)

Entgegen zahlreichen älteren und jüngsten als verfehlt gekennzeichneten Erklärungsversuchen (§ 1) wird im Anschluß an Weisskopf und eigene ältere Überlegungen gezeigt, daß das Problem der Verbreiterung (Verschiebung und Unsymmetrie) bei Kenntnis der Wechselwirkungsenergie des störenden und gestörten Atoms im wesentlichen ein Problem der klassischen Physik ist. Die alleinige Aufgabe der Theorie besteht darin, die durch die vorbeilaufenden Gasatome zeitlich veränderlich gestörte Emissionsfrequenz des Leuchtatoms nach Fourier spektral zu zerlegen. Dies geschieht zunächst in elementarem Überblick (§ 2) und wird dann in strenger Weise als Problem der statistischen Mechanik gelöst (§ 3). Von den drei Fällen, der Störung durch Fremdgase, durch das eigene Gas und durch Ionen wird in Teil II nur der einfachste erste Fall rechnerisch durchgeführt unter vereinfachter Annahme einer Wechselenergie proportional r^{-p} (§ 4). Für Drucke bis etwa 1 Atm. findet man das modifizierte Lorentzsche Gesetz (35), das eine druckproportionale Verbreiterung und Verschiebung und eine druckunabhängige Unsymmetrie enthält (§ 5). Der Vergleich mit der Erfahrung zeigt, daß der zumeist betrachtete Wert $p = 6$ teils unterschritten, meist jedoch wesentlich überschritten wird, was im Hinblick auf die kleinen Stoßradien verständlich ist. Da für die Unsymmetrie exakte Messungen im Gültigkeitsbereich der Endformel fehlen, können neben der geforderten Größenordnung bisher nur einige qualitative Aussagen der Theorie bestätigt werden.

I. Allgemeine Theorie.

§ 1. Kritische Betrachtung der bisherigen Theorien der Linienverbreiterung. Obwohl die Frage der Druckverbreiterung von Spektrallinien in der Literatur häufig erörtert worden ist, findet sich darin bis in die jüngste Zeit doch so viel Mißverständnis des Kernpunktes des Problems vor, daß es notwendig erscheint, die bisherigen Versuche zur Lösung des Problems hier zunächst einmal kritisch zu erörtern.

Am bekanntesten und auch am besten bestätigt ist die Lorentzsche Theorie. Sie beruht auf der Annahme, daß nach jedem Zusammenstoß die Phase des (klassisch schwingenden), der Spektrallinie zugeordneten Resonators ganz unregelmäßig gestört ist, und ergibt in Emission für die

[1]) Im wesentlichen vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Kiel am 16. Juli 1932.

Intensität $J(\omega)$, also im Abstand $\omega - \omega_0$ von der ungestörten Kreisfrequenz $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ bis auf einen belanglosen Faktor die Beziehung:

$$J(\omega) = \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/\tau^2}, \tag{1}$$

wo τ die Zeit bedeutet, die im Mittel zwischen zwei Stößen verstreicht.

Der Vergleich mit der Erfahrung zeigt, daß der Lorentzsche Ausdruck in vier Punkten einer Ergänzung bedarf. 1. Die Stoßzeit τ, die das Reziproke der halben Halbwertsbreite $\Delta\omega_h$ darstellt, erweist sich experimentell als vom gaskinetischen Wert verschieden. Dies ist zwar verständlich aus der Erwägung, daß ein gaskinetischer und ein optischer Stoß etwas Verschiedenes sein können, doch möchte man wünschen, einen exakten Ausdruck für die optische Stoßzahl zu gewinnen. 2. Experimentell findet man im allgemeinen eine druckproportionale Verschiebung der Linienmitte, ferner 3. bei großer Ionendichte einen Gang der Halbwertsbreite mit dem Starkeffekt der gestörten Spektrallinie und endlich 4. eine Unsymmetrie des Intensitätsverlaufs in der verbreiterten Linie. Die letzten drei Umstände kommen in der Lorentzschen Formel überhaupt nicht zur Geltung. Dagegen scheint die Proportionalität der Halbwertsbreite mit dem Druck, wie sie Lorentz fordert, in der Erfahrung gut bestätigt, jedenfalls dort, wo die Beobachtungen und ihre Diskussion klar und durchsichtig sind.

Die bisherigen Versuche einer Vervollständigung der Theorie gehen von gänzlich anderen Voraussetzungen aus als Lorentz. Während bei Lorentz wesentlich der zeitliche Ablauf der Störung, nämlich die Verwischung der Phase beim Zusammenstoß zugrunde gelegt wurde, betrachten alle späteren Versuche die störenden wie auch das gestörte Teilchen als ortsfest, wenn auch unregelmäßig räumlich verteilt. Leider bewirkt dieser Umstand, wie schon die so gewonnenen Ergebnisse, insbesondere aber auch die hier mitzuteilende Theorie zeigen, daß alle diese Versuche keinen unmittelbaren Zusammenhang mit denjenigen Phänomenen der Verbreiterung von Spektrallinien besitzen, die uns in der Erfahrung entgegentreten. Um diese Behauptung zu präzisieren, mögen die beiden Arten von Erklärungsversuchen charakterisiert werden, die hier gemeint sind: Die *erste* Art[1]) betrachtet den linearen bzw. inhomogenen Starkeffekt, der durch die Wirkung eines benachbarten Teilchens auf das leuchtende verursacht wird. Infolge der unregelmäßigen räumlichen Verteilung erfahren die verschiedenen Leuchtatome eine verschiedene Frequenzstörung, so daß insgesamt eine quasikontinuierliche Verteilung der gestörten Frequenzen,

[1]) P. Debye, Ann. d. Phys. **58**, 577, 1919; O. Stern, Phys. ZS. **23**, 476, 1922.

d. h. eine verbreiterte Linie entsteht. Die so errechnete Verbreiterung ist indessen, entgegen dem Erfahrungsbefund, im allgemeinen nicht linear vom Druck abhängig. Hierher gehören auch zwei jüngst erschienene Arbeiten von Margenau[1]) und Kulp[2]), in denen nicht der inhomogene Starkeffekt, sondern die quantentheoretisch errechneten Wechselwirkungsenergien zwischen leuchtendem und störendem Atom für die Frequenzstörung und damit für die Verbreiterung verantwortlich gemacht werden; man findet dabei z. B. eine mit der Wurzel aus dem Druck gehende Halbwertsbreite. Die *zweite* Art[3]) setzt gleichartige Teilchen voraus (z. B. reinen Na-Dampf) und berechnet die Frequenzänderung, die durch die elektromagnetische Kopplung benachbarter Oszillatoren hervorgerufen wird (Kopplungsschwingungen). Zwar findet Holtsmark, verführt durch ein unübersichtliches Determinantenschema, eine mit der Wurzel aus dem Druck proportionale Linienbreite, doch zeigt eine einfache Betrachtung, daß tatsächlich reine Druckproportionalität resultiert. Indessen bleibt die Linie symmetrisch und unverschoben.

Will man eine den Tatsachen gerecht werdende Theorie entwickeln, so ist es unerläßlich, an Lorentz anzuschließen und den *zeitlichen Verlauf* der durch bewegte (Gas-) Atome bewirkten Störung der Frequenz des leuchtenden Atoms zu berücksichtigen[4]). Ein Versuch Jabłońskis[5]) in dieser Richtung, der auf der Anwendung des (mit größter Vorsicht zu handhabenden) sogenannten Franck-Condonschen Prinzips beruht, ist von Weisskopf[6]) als verfehlt nachgewiesen worden. Weisskopf zeigte, daß bei den hier in Frage kommenden schwachen Störungen in Übereinstimmung mit früheren korrespondenzmäßigen Betrachtungen[4]) das Spektrum der Emission des gestörten Atoms gefunden werden kann, indem man das Atom als zeitlich-veränderlich gestörten klassischen Oszillator behandelt, wobei dann allerdings das Maß der Störung in jedem Augenblick etwa nach London[7]) aus quantentheoretischen Überlegungen zu entnehmen ist. Weisskopf hat als Lorentzschen Stoßradius, den man entsprechend der mittleren Zeit zwischen zwei Zusammenstößen definieren kann, diejenige Entfernung gewählt, in der ein störendes Atom

---

[1]) H. Margenau, Phys. Rev. **40**, 387, 1932.
[2]) M. Kulp, ZS. f. Phys. **79**, 495, 1932.
[3]) J. Holtsmark, ebenda **34**, 722, 1925.
[4]) W. Lenz, ebenda **25**, 308, 1924.
[5]) A. Jabłoński, ebenda **70**, 723, 1931.
[6]) V. Weisskopf, ebenda **75**, 296, 1932.
[7]) F. London, ebenda **63**, 245, 1930; J. C. Slater, Phys. Rev. **37**, 682, 1931; H. Margenau, l. c.

am gestörten vorbeifliegen muß, damit dessen Schwingungsphase nach dem Vorbeigang um einen Betrag ~ 1 gegen den ursprünglichen Wert geändert ist, und gelangt so zum erstenmal zu einer brauchbaren Abschätzung dieser Größe. Der wesentliche Inhalt der gegenwärtigen Arbeit besteht darin, in Verfolg eines früher (l. c.) vom Verfasser aufgestellten Programms, diese Weisskopfschen Betrachtungen zu verfeinern mit dem Ergebnis, daß alle vier oben als ergänzungsbedürftig bezeichneten Punkte der Lorentzschen Theorie näherungsweise quantitativ geklärt werden können; es ergibt sich eine im allgemeinen befriedigende Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund.

Es ist aber, wie schon früher[1]) hervorgehoben, zu beachten, daß bei den hier allein ins Auge gefaßten schwachen durch die Wirkung des vorbeilaufenden Störatoms verursachten Frequenzstörungen wegen des adiabatischen Charakters dieser Störung in dem nach obigem in Frage kommenden klassischen Fall praktisch keine Energie auf das störende Atom übertragen wird. Daneben kommen auch noch auslöschende Stöße vor; auf ihnen allein beruht die wahre Absorption der Gase, während die schwachen Frequenzstörungen allein zu Lichtzerstreuung Anlaß geben. Es scheint, daß die Zahl dieser auslöschenden Stöße sehr gering ist, jedenfalls zeigen z. B. Edelgase eine äußerst geringe auslöschende Wirkung. Deshalb ist der Beitrag der auslöschenden Stöße zur Linienverbreiterung im folgenden ganz vernachlässigt. Bei Kenntnis der Häufigkeit auslöschender Stöße ist es übrigens ein leichtes, den Beitrag dieser Stöße zur Linienbreite zu finden.

Es möge hier eine orientierende Bemerkung über das Problem der auslöschenden Stöße Platz finden.

Wegen des langsamen Verlaufs eines gaskinetischen Zusammenstoßes im Vergleich zur Schwingung des atomaren Ersatzresonators scheint es zunächst, als ob für die in der Erfahrung gefundene Häufigkeit der auslöschenden Stöße besondere Annahmen über die Natur des stoßenden Teilchens erforderlich seien. Aus dieser Erwägung haben Kallmann und London[2]) die Annahme gemacht, daß die auslöschenden Gase anregungsfähige Linien besitzen, deren Frequenz nicht allzuweit (z. B. 10%) von der Emissionsfrequenz des gestörten Atoms entfernt ist. Durch diese Annahme verliert der Stoß den adiabatischen Charakter und man kann durch eine klassische Rechnung den Energieentzug pro Stoß abschätzen und quantenmäßig umdeuten. Indessen entsteht jetzt für das nunmehr angeregte Störatom erneut die Frage, wie es seine Energie verlieren soll. Denn da

[1]) W. Lenz, l. c.

[2]) H. Kallmann u. F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 207, 1929.

eine Emission auf der neuen Frequenz nicht beobachtet wird, muß auch dem Störatom die Anregungsenergie wieder durch strahlungslose Prozesse entzogen werden. Bei der Größe des in Frage kommenden Energiequants ist schwer ersichtlich, wie dies vonstatten gehen soll.

Deshalb scheint eine methodisch sehr interessante, aber leider sehr allgemein gehaltene Betrachtung von Landau[1]) bei expliziter Anwendung auf experimentell zugängliche Fälle mehr erfolgversprechend. Der nicht adiabatische Charakter des Zusammenstoßes wird dabei, übrigens entsprechend einer Überlegung von Jabłoński[2]), darin erblickt, daß die Potentialkurven der Wechselwirkung beider Atome für den angeregten und nichtangeregten Zustand des Leuchtatoms einander schneiden und für die strahlungslosen Übergänge nur die unmittelbare Nähe dieses Schnittpunktes maßgebend ist. Der große Vorzug dieser Betrachtungsweise besteht darin, daß hier gezeigt wird, wie das große optische Energiequant unmittelbar in Bewegungsenergie übergeführt werden kann.

§ 2. Elementare Theorie der Linienverbreiterung durch Frequenzstörung. Da es möglich ist, alle Erscheinungen, die bei der Linienverbreiterung auftreten, also die Halbwertsbreite, die Verschiebung der Linienmitte und die Unsymmetrie wenigstens qualitativ durch ganz elementare Betrachtungen zu überblicken, so soll hier zunächst diese elementare Theorie mitgeteilt werden.

Die einfachste Annahme[3]) ist die, daß das Leuchtatom gänzlich ungestört mit der Frequenz ω_0 schwingt bis auf die (adiabatischen) Zusammenstöße, deren Dauer zunächst beliebig klein gesetzt werde und die die Wirkung haben sollen, daß die Phase ϑ des Leuchtatoms sich plötzlich um einen beliebig zwischen 0 und 2π liegenden Betrag ändert. Dann hat man es für die Emission praktisch zu tun mit phasenfremden sinusförmigen Wellenzügen von einer Verteilung der Längen, die der Verteilung der Zeiten $2T$ zwischen je zwei Zusammenstößen entspricht. Bekanntlich ist die Intensität, die ein solcher Wellenzug auf der Frequenz ω_0 aussendet, proportional zu $\sin^2\{(\omega_0-\omega)T\}/(\omega_0-\omega)^2$ und die Häufigkeit, mit der das Intervall $2T$ zweier Zusammenstöße auftritt, proportional zu $\exp.-2T/T_0$, wo T_0 die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen bedeutet. Insgesamt findet man also bis auf belanglose Faktoren die Intensität:

$$J(\omega) = \int_0^\infty \frac{\sin^2\{(\omega_0-\omega)T\}}{(\omega_0-\omega)^2} e^{-2T/T_0}\,\mathrm{d}T,$$

[1]) L. Landau, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 88, 1932.

[2]) A. Jabłoński, l. c.

[3]) W. Lenz, l. c.; dort ist in Anmerkung 1, S. 208 leider auf der linken Seite das Integral über die Amplitude statt über deren Quadrat angeschrieben.

was nach Einführung der komplexen Darstellung für sin bequem integrabel ist und in die Lorentzsche Verteilung (1) übergeht.

Um die Verschiebung der Linienmitte und die Unsymmetrie zu erhalten, darf man sich nicht wie in der vorstehenden Betrachtung auf das Intervall zwischen den Zusammenstößen beschränken, sondern muß die Wirkung der Stöße bei der Berechnung der spektralen Verteilung mitberücksichtigen. Um einen bequemen Überblick zu gewinnen, ist es zweckmäßig, sich vorzustellen, daß während des Zusammenstoßes, der die gegen T_0 kleine Zeit $2\tau_0$ dauern möge, die Frequenzänderung den festen Betrag f_0 besitze. Nun ist allerdings f_0 nicht als absolute Konstante zu betrachten, sondern als (übrigens sehr stark) abhängig von der kleinsten Entfernung d des störenden vom gestörten Atom. Da erfahrungsgemäß die „optischen" Zusammenstöße viel häufiger sind als die mechanischen, so wird im allgemeinen d wesentlich größer sein als der gaskinetische Stoßdurchmesser und der optische Zusammenstoß stellt, mechanisch gesprochen, nur einen Vorbeigang dar; man kann die eigentlichen gaskinetischen Stöße ganz vernachlässigen.

Die gesamte Phasenänderung beim Zusammenstoß ist ersichtlich $\vartheta = 2\tau_0 f_0(d)$ und man kann nun mit Weisskopf einen optischen Stoßdurchmesser $d = \varrho_0$ definieren durch die Forderung, daß $\vartheta = 1$; für $d < \varrho_0$ können die Wellenzüge in vereinfachender Sprechweise als phasenfremd, für $d > \varrho_0$ als phasengleich, also der Zusammenstoß als nicht geschehen betrachtet werden.

Es hängt nun von der Art der Wechselwirkungskräfte ab, ob die Frequenzstörung positiv oder negativ ist. Bei Verbreiterung durch Fremdgase kommen allein die als v. d. Waalssche Kräfte bezeichneten Wechselwirkungen in Frage; da es sich dabei um Anziehungskräfte handelt, wird nach Weisskopf die Frequenz des gestörten Teilchens nach Rot verschoben, also $f_0 < 0$ [vgl. auch (14). Bei Verbreiterung durch das eigene Gas überwiegen indessen die Kopplungskräfte der Oszillatoren, wobei gleich häufig positive und negative f_0 auftreten [vgl. auch (15).

Es ist nun plausibel, daß die spektrale Zerlegung der gestörten Schwingung, d. h. die verbreiterte Linie nach Rot verschoben sein wird, wenn alle Frequenzstörungen nach Rot hin liegen, wie im ersten Fall. Bei Kopplungsstörung haben wir entsprechend keine Verschiebung der Linienmitte zu erwarten. Genauer besehen ist das Zustandekommen der Verschiebung der Linienmitte ein recht komplexer Vorgang, so daß es sich nicht empfiehlt, in dieser elementaren Überlegung näher ins einzelne zu gehen.

Dagegen kann das Auftreten der Unsymmetrie leichter elementar verständlich gemacht werden. Allgemein gesprochen stellt eine symmetri-

sche Intensitätsverteilung den weitaus spezielleren Fall dar; man erkennt dies leicht durch Entwickeln irgendeiner speziell gewählten Störung, also insbesondere derjenigen des obigen vereinfachten Bildes des Zusammenstoßes. Auch ohne jede Rechnung ist es hierbei plausibel, daß Unsymmetrie vorliegt. Denn denkt man sich die Phasenstörung, die durch die oben charakterisierten Zusammenstöße hervorgerufen wird, gegen die Zeitachse aufgetragen, so entsteht ein Linienzug, der während der Zeiten T parallel zur Zeitachse verläuft und während der Stoßzeiten $2\tau_0$ (wegen $f_0 < 0$) schräg nach abwärts führt, also ein Treppenzug mit abgeschrägten Stufen. Ein solcher Verlauf kann unmöglich zu einer symmetrischen Intensitätsverteilung führen. Bei Kopplungsverbreiterung hat man dagegen einen Treppenzug, der ebenso oft nach aufwärts als nach abwärts führt und daher mit dem Wegfall der Verschiebung der Linienmitte zugleich auch einen Fortfall der Unsymmetrie erwarten läßt.

Für $\tau_0 \to 0$ verschwindet ganz allgemein die Unsymmetrie, man kommt auf den Lorentzschen Fall zurück. Um den Zusammenhang mit τ_0 überblicken zu können, genügt es, die Intensitätsverteilung eines Wellenzuges zu betrachten, der während der Zeit $2T$ ungestört verläuft, dessen Frequenz aber an den Enden jeweils um f_0 während der Zeit τ_0 gestört ist. Wie leicht zu errechnen, erfährt die Intensitätsverteilung für hinreichend kleine Werte $\tau_0 \ll T$ im Bereich $|\omega_0 - \omega| \ll |f|$ (der wegen der großen f_0-Werte hier allein in Frage kommt) gegen den früher betrachteten Fall $\tau_0 = 0$ nur insofern eine Veränderung, als sie mit dem von T unabhängigen Faktor

$$1 - \frac{4(\omega_0 - \omega)\tau_0}{f_0 \tau_0} \sin^2 \frac{f_0 \tau_0}{2}$$

multipliziert erscheint. Da $f_0 < 0$ für Fremdgasverbreiterung, so wird die Intensität nach der roten Seite hin vergrößert in Übereinstimmung mit Füchtbauers Experimenten. Nach Mittelung über die verschiedenen Werte von $|f_0 \tau_0| \gg 1$ tritt daher ein Faktor $1 + \varepsilon(\omega_0 - \omega)\tau_0$ zu (1), so daß der Charakter unserer Endformel (35) unmittelbar verständlich wird.

Eine ganz andere Betrachtungsweise erfordert der Fall der Frequenzstörung durch Ionen. Es ist dann der inhomogene bzw. lineare Starkeffekt die Ursache für die Verbreiterung. Wegen der schwachen Abnahme der Ionenfelder mit der Entfernung kommen noch weit entfernte Ionen wesentlich zur Geltung, d. h. die zeitliche Veränderlichkeit der Frequenzstörung durch die gaskinetische Fortbewegung der Ionen wird unwesentlich und man hat in Übereinstimmung mit dem Experiment bei Starkeffekt-empfindlichen Linien eine Verbreiterung entsprechend dem statischen Starkeffekt der Ionenfelder zu erwarten.

§ 3. Allgemeine Theorie der Linienverbreiterung durch Frequenzstörung. Es ist offenbar für unser Problem nicht erforderlich, die Anregung der Atome des optisch reagierenden Gases durch die einfallende Welle zu betrachten, sondern es genügt, wie im vorigen Paragraphen stillschweigend vorausgesetzt, die Emission von irgendwie angeregten Atomen unter dem störenden Einfluß der Nachbaratome zu untersuchen. Da die emittierte Feldstärke des klassischen Ersatzresonators proportional zu dessen Amplitude ist, so genügt es, diese spektral zu zerlegen. Sei $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ die ungestörte Kreisfrequenz und $f(t)$ deren zeitlich veränderliche Störung, so daß $\omega = \omega_0 + f(t)$, so kann für die hier in Frage kommenden Werte $f(t) \ll \omega_0$ die Amplitude x des Ersatzresonators als Näherungslösung seiner Bewegungsgleichung bekanntlich geschrieben werden:

$$x = x_0\, e^{i\omega_0 t + i\vartheta(t)}; \quad \vartheta(t) = \int^{t} f\,\mathrm{d}t. \tag{2}$$

Die multiplikative Konstante x_0 ist für das Folgende belanglos. Da die nach obigem hier allein zu betrachtende Phasen- (nicht Amplituden-) Störung langsam gegenüber der Schwingung erfolgt, liegt im Spektrum von x:

$$x = \int_{-\infty}^{+\infty} C(\omega)\, e^{i\omega t}\,\mathrm{d}\omega, \quad C(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega_0-\omega)t + i\vartheta(t)}\,\mathrm{d}t \tag{3}$$

der überwiegende Teil der Intensität in unmittelbarer Nähe von ω_0, so daß $C(-\omega_0)$ vernachlässigt und die Intensität bis auf belanglosen Faktor geschrieben werden kann:

$$J(\omega) = C(\omega)\, C^*(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega_0-\omega)(t'-t) + i\{\vartheta(t')-\vartheta(t)\}}\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}t'.$$

Indem noch die neuen Variablen: $t' - t = \tau$, $t = t$ eingeführt werden, erhält man die für das Folgende bequemste Form:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau\, e^{i(\omega_0-\omega)\tau} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\Delta\vartheta(t,\tau)}\,\mathrm{d}t, \tag{4}$$

$$\Delta\vartheta(t,\tau) = \vartheta(t+\tau) - \vartheta(t). \tag{4a}$$

Die hier zu lösende Aufgabe ist die Berechnung des zweiten Integrals in (4). Es ist nun für die Möglichkeit einer Berechnung dieses Integrals von entscheidender Bedeutung, daß dieses Zeitintegral als ein statistischer Zeitmittelwert des Integranden aufgefaßt und entsprechend den Regeln der Statistik gleich dem Zahlmittelwert des Integranden gesetzt werden kann.

Man hat dabei folgendermaßen vorzugehen. Es sei $\mathfrak{r}$ der Ort des hervorgehobenen emittierenden Oszillators und $\mathfrak{r}_k$ derjenige eines störenden Teilchens. Der Einfachheit halber betrachten wir die störenden Teilchen alle als gleich. Die durch das k-te Teilchen hervorgerufene Frequenzstörung sei $\varphi(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k)$, also eine beliebige Funktion des Abstands und der gegenseitigen Orientierung. Dann sollen in der gegenwärtigen Arbeit nur diejenigen Fälle betrachtet werden, für die

$$f = \sum\nolimits^{(k)} \varphi(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k) \tag{5}$$

die gesamte Frequenzstörung ist, für die also in erster Näherung die einzelnen Störungen als additiv betrachtet werden können; bei sehr großen Dichten des störenden Gases ist diese Annahme wohl nicht mehr ganz gerechtfertigt. Es wird nun ferner angenommen, daß sich das gestörte und die störenden Teilchen geradlinig mit den Geschwindigkeiten $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{v}_k$ bewegen. Diese Annahme ist zweifellos nur für eine kurze Zeitspanne gerechtfertigt, aber wie die Erfahrung und die Betrachtungen von Weisskopf zeigen, ist der optische Stoßradius sehr viel größer als der gaskinetische; es ist deshalb in der hier angestrebten Näherung berechtigt, den gaskinetischen Stoßradius als verschwindend klein anzunehmen und also von den richtungändernden Zusammenstößen ganz abzusehen. Sofern also zur Zeit $t = 0$ die Orte $\mathfrak{r}^a$ bzw. $\mathfrak{r}_k^a$ waren, ist dann:

$$\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k = \mathfrak{r}^a - \mathfrak{r}_k^a + \{\mathfrak{v} - \mathfrak{v}_k\}\, t,$$

und man findet nach (2, 2) zur Zeit $t = 0$ für (4a):

$$\Delta\vartheta(0,\tau) = \sum \Delta\vartheta_k(0,\tau) = \sum\nolimits^{(k)} \int_0^\tau \varphi(\mathfrak{r}^a - \mathfrak{r}_k^a + \{\mathfrak{v} - \mathfrak{v}_k\}\,\alpha)\,\mathrm{d}\alpha. \tag{6}$$

Wollte man den Exponenten für eine spätere Zeit finden, so müßte von dem dann erreichten Anfangszustand aus integriert werden, d. h. die Ausdrücke $\Delta\vartheta$ unterscheiden sich nur durch die verschiedenen Anfangszustände, und es kann statt des in (4) geforderten Zeitmittelwerts der Mittelwert der Größe exp. $i\Delta\vartheta(0,\tau)$ über den Phasenraum des Gesamtsystems genommen werden.

Bezeichnen u_k, v_k, w_k die drei Geschwindigkeitskomponenten des k-ten Teilchens, so ist das Element des Phasenraums bis auf einen von den Massen herrührenden belanglosen Faktor:

$$\mathrm{d}\mathfrak{P} = \Pi\, \mathrm{d}x_k^a\, \mathrm{d}y_k^a\, \mathrm{d}z_k^a\, \mathrm{d}u_k\, \mathrm{d}v_k\, \mathrm{d}w_k, \tag{7}$$

wobei das Produkt auch über das hervorgehobene, also das ohne Index geschriebene gestörte Teilchen zu erstrecken ist. Es ist für das Folgende

bequem, den Zahlmittelwert in Gibbsscher Weise unter Heranziehung der konsequenterweise nur aus der kinetischen bestehenden Gesamtenergie

$$E = \sum \frac{m_k}{2} (\mathfrak{v}_k \mathfrak{v}_k)$$

zu berechnen. Es ergibt sich so bis auf belanglose Faktoren:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i \Delta \vartheta} \, \mathrm{d}t = \frac{\int e^{i \Delta \vartheta (0, \tau)} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \mathrm{d}\mathfrak{V}}{\int e^{-\frac{E}{kT}} \mathrm{d}\mathfrak{V}}. \tag{8}$$

Wegen (6) löst sich dieser Ausdruck auf in ein Produkt aus N gleichen Faktoren, wenn N störende Teilchen in dem in Frage kommenden Volumen V vorhanden sind. Über dieses Produkt ist dann noch nach den Koordinaten und Geschwindigkeiten des gestörten Teilchens zu integrieren. Mit den Abkürzungen:

$$|\mathfrak{v}| = c, \quad |\mathfrak{v}_k| = c_k, \quad c_0^2 = 2kT/m_k, \quad m_i = m_k = m_0, \tag{9}$$

von denen sich die erste auf das gestörte, die beiden anderen auf die störenden Teilchen beziehen, lauten die genannten Faktoren, wenn hier wie im folgenden durchweg der Index a fortgelassen und der Nenner sogleich ausintegriert wird:

$$\frac{1}{\pi^{3/2} V \cdot c_0^3} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{c_k^2}{c_0^2} + i \Delta \vartheta_k (0, \tau)} \mathrm{d}x_k \, \mathrm{d}y_k \, \mathrm{d}z_k \, \mathrm{d}u_k \, \mathrm{d}v_k \, \mathrm{d}w_k. \tag{10}$$

Man führt zweckmäßig zunächst die Integration über das Volumen V aus, und zwar unseren Annahmen entsprechend für verschwindenden mechanischen Stoßradius. Dabei ist zu beachten, daß $\Delta \vartheta_k$ selbst bei Annahme von Ionen als störender Teilchen, sofern nur der inhomogene Starkeffekt als Frequenzstörung in Frage kommt, im ganzen Raum bis auf die unmittelbare Nachbarschaft des gestörten Teilchens sehr klein ist, so daß in

$$\int e^{i \Delta \vartheta_k (0, \tau)} \mathrm{d}x_k \, \mathrm{d}y_k \, \mathrm{d}z_k = V + \delta_k \tag{11}$$

die Größe δ_k vom Volumen V unabhängig ist, außer im Falle des linearen Starkeffekts bei Ionen als störenden Teilchen. Für (10) erhält man dann, wenn $n = N/V$ die Teilchendichte bedeutet:

$$1 + \frac{1}{\pi^{3/2} V c_0^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta_k \, e^{-\frac{c_k^2}{c_0^2}} \mathrm{d}u_k \, \mathrm{d}v_k \, \mathrm{d}w_k = 1 + \frac{n \delta}{N}, \tag{12a}$$

worin

$$\delta = \frac{1}{\pi^{3/2} c_0^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \{ e^{i \Delta \vartheta_k (0, \tau)} - 1 \} \, e^{-\frac{c_k^2}{c_0^2}} \mathrm{d}x_k \ldots \mathrm{d}w_k. \tag{12}$$

Wenn δ, wie wir nunmehr voraussetzen wollen, von V und N unabhängig ist, entsteht durch Umformung des N-fachen Produkts nach (12a) aus (8) bis auf belanglose Faktoren:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\Delta\vartheta}\,\mathrm{d}t = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{n\delta - \frac{mc^2}{m_0 c_0^2}}\cdot \mathrm{d}u\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}w. \tag{13}$$

Die rechte Seite von (13) ist eine reine Funktion von τ und liefert, in (4) eingesetzt, die gesuchte Intensitätsverteilung.

Wollte man die Integrationen (12), (13) und (4) exakt ausführen, so wäre ohne umfangreiche graphische Methoden nicht durchzukommen. Zum Glück sind die zumeist in Frage kommenden Gesetze der Frequenzstörung und die bei mäßig hohen Drucken erzielten Linienbreiten von solcher Art, daß man durch passende kleine Vereinfachungen verhältnismäßig leicht zum Ziel kommt.

Bei Verbreiterung durch Fremdgase hat man es nach London[1]) mit einem Gesetz:

$$\varphi(r) = \sum_{0}^{4}{}^{(m)} \frac{a_m}{r^{m+6}},\quad r = |\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k| \tag{14}$$

zu tun; bei großer Entfernung r der sich störenden Teilchen reduziert es sich auf das z. B. für die van der Waalsschen Kräfte ausschlaggebende Glied $m = 0$. In großer Nähe der Atome überwiegen jedoch die Glieder mit höherer Potenz in $1/r$. Ferner hat man nach Holtsmark bei Verbreiterung durch eigene Atome, unter der Annahme, daß die einfallende Welle die Schwingungsrichtung der Ersatzresonatoren bestimmt, mit χ als Winkel zwischen Radiusvektor $\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k$ und Schwingungsrichtung:

$$\varphi(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k) = \frac{a}{r^3}(1 - 3\cos^2\chi). \tag{15}$$

Der den Winkel enthaltende Faktor verhindert, daß das Raumintegral in (12) (für große r reduziert sich der ganze Integrand auf den nunmehr als Faktor auftretenden Exponenten) von der Größe des Volumens abhängig wird. Zu (15) treten natürlich noch Glieder von der Form (14), die aber im allgemeinen gegen (15) zu vernachlässigen sein dürften.

Bei Anwesenheit von Ionen wäre der inhomogene bzw. der lineare Starkeffekt zu berücksichtigen (vgl. auch § 2, Schluß).

Es sind nunmehr die Integrationen (6), (12), (13) und (4) in den wichtigsten Fällen durchzuführen, von denen im folgenden allerdings nur behandelt wird.

[1]) l. c.

11. Die Verbreiterung durch Fremdgase.

Da das Gesetz (14) allzu kompliziert ist, so wollen wir im folgenden den vereinfachten Fall einer Rotverschiebung ($a > 0$):

$$\varphi = -a \cdot r^{-p} \tag{14a}$$

betrachten und aus der Erfahrung die in Frage kommenden Werte von p bestimmen; natürlich soll p so groß gedacht werden, daß δ_k in (11) vom Volumen unabhängig wird, also $p \geqq 4$. Es sollen hier nur die methodischen Schritte und die vorzunehmenden Vereinfachungen dargestellt, einige rechnerische Durchführungen aber in einen Anhang verwiesen werden.

Zunächst könnte man angesichts des komplizierten Charakters der in (12) und (13) verlangten Integrationen daran denken, an Stelle der Integration über den Geschwindigkeitsraum einfach einen Mittelwert von $|\mathfrak{v} - \mathfrak{v}_k|$ einzuführen. Insofern hat die im folgenden Paragraphen angegebene räumliche Integration schon eine unmittelbare Bedeutung. Da aber die Größe $|\mathfrak{v} - \mathfrak{v}_k|$ in verschiedenen Potenzen vorkommt, so ist es zur Vermeidung allzu großer Ungenauigkeiten ratsam, die Integration über den Geschwindigkeitsraum ebenfalls auszuführen.

§ 4. Durchführung der Integration über die Raumkoordinaten, d. h. Ermittlung der Größe δ_k aus (11). Es ist ersichtlich für die Statistik ohne Belang und aus Symmetriegründen zweckmäßig, die Integration (6) von $-\tau/2$ bis $+\tau/2$ statt von 0 bis τ zu erstrecken, da dann, wenn * das Konjugiert-Komplexe bedeutet:

$$\Delta\,\vartheta_k(0, -\tau) = -\Delta\,\vartheta_k(0, \tau), \quad \delta_k(-\tau) = \delta_k^*(\tau). \tag{16}$$

Zur Ausführung der Integration (11), d. h. des räumlichen Anteils der Integration von (12) lege man die x-Achse des Koordinatensystems in die Richtung von $\mathfrak{v} - \mathfrak{v}_k$ und führe im Hinblick auf (6) die Abkürzungen ein:

$$\varrho^2 = (y - y_k)^2 + (z - z_k)^2, \quad \varrho\beta = x - x_k + |\mathfrak{v} - \mathfrak{v}_k|\,\alpha; \tag{17a}$$

$$\varrho\xi = x - x_k, \quad \varrho\eta = |\mathfrak{v} - \mathfrak{v}_k|\,\tau, \tag{17b}$$

so daß $r^2 = \varrho^2(1 + \beta^2)$, endlich wegen (14a):

$$g = \frac{1}{\varrho^{p-1}} \cdot \frac{a}{|\mathfrak{v} - \mathfrak{v}_k|}. \tag{17c}$$

Hiermit findet man zunächst aus (6):

$$\Delta\,\vartheta_k(0, \tau) = -g \int_{\xi - \eta/2}^{\xi + \eta/2} \frac{\mathrm{d}\beta}{(1 + \beta^2)^{p/2}}. \tag{18}$$

Wegen der hohen in Frage kommenden Potenzen p läßt dieses Integral eine ganz wesentliche Vereinfachung zu. Es ist nämlich der Wert des Hilfsintegrals:

$$\psi(\zeta) = \int_{-\infty}^{\zeta} \frac{\mathrm{d}\beta}{(1+\beta^2)^{p/2}} \tag{19}$$

ersichtlich für $\zeta < \sim -1$ sehr klein und für $\zeta > \sim +1$ nahezu konstant, und ferner ist der Verlauf in dem Zwischengebiet fast geradlinig. Man setze also

$$\left.\begin{array}{ccc} 0 & \text{für} & \zeta < -\varkappa, \\ \psi(\zeta) = \mu(\zeta+\varkappa) & ,, & -\varkappa \leqq \zeta \leqq +\varkappa, \\ 2\varkappa\mu & ,, & \zeta > \varkappa, \end{array}\right\} \tag{19a}$$

wo $\varkappa$ und μ leicht graphisch zu bestimmen sind; z. B. findet man im Bereich $6 \leqq p \leqq 10$:

$$\varkappa = 0{,}75, \quad \varkappa\mu = \left\{\begin{array}{ll} 0{,}57 \text{ für } p = 6, \\ 0{,}49 \;\;,, \;\; p = 8, \\ 0{,}44 \;\;,, \;\; p = 10. \end{array}\right\} \tag{19b}$$

Wegen (17a, b) kann das Raumelement geschrieben werden:

$$\mathrm{d}x_k\,\mathrm{d}y_k\,\mathrm{d}z_k = -2\pi\varrho^2\,\mathrm{d}\varrho\,\mathrm{d}\xi,$$

worin noch ϱ durch η auszudrücken wäre; doch ist es zweckmäßig, erst später eine passende neue Variable statt ϱ einzuführen. Man hat dann nach (11) mit Rücksicht darauf, daß δ_k nicht vom Volumen V abhängt:

$$\delta_k = -\int_0^{\infty} 2\pi\varrho^2\,\mathrm{d}\varrho \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{e^{i\Delta\vartheta_k(0,\tau)} - 1\right\} \mathrm{d}\xi. \tag{20}$$

Bei Ausführung der Integration über ξ braucht nach (16) nur der Fall $\eta > 0$ diskutiert zu werden. Wegen (19a), (19) und (18) reduziert sich das Integral auf das Gebiet $\xi + \eta/2 \geqq -\varkappa$ und $\xi - \eta/2 \leqq +\varkappa$. Es sind nun die beiden Fälle $\eta \leqq 2\varkappa$ und $\eta \geqq 2\varkappa$ zu unterscheiden, da im ersten Falle das Integrationsintervall von (18) ganz in den ansteigenden Teil von $\psi(\zeta)$ aus (19a) fallen kann. Die Integration nach ξ ergibt dann als von ϱ bzw. η abhängigen Restintegranden von (20):

$$\eta \geqq 2\varkappa \quad 2\varkappa + \eta + (2\varkappa - \eta)\,e^{-2ig\mu\varkappa} + \frac{2}{ig\mu}\left(e^{-2ig\mu\varkappa} - 1\right), \tag{21a}$$

$$\eta \leqq 2\varkappa \quad 2\varkappa + \eta - (2\varkappa - \eta)\,e^{-ig\mu\eta} + \frac{2}{ig\mu}\left(e^{-ig\mu\eta} - 1\right). \tag{21b}$$

Bei der nun vorzunehmenden Integration nach ϱ von 0 bis ∞ durchläuft η die Werte ∞ bis 0, dabei zerfällt die Integration in die beiden Abschnitte

$$\delta_k = \delta_k^{(1)} + \delta_k^{(2)}, \tag{22}$$

die den Ausdrücken (21a) bzw. (21b) entsprechen. Die Exponenten in (21a, b) sind wegen (17c und b) reine Funktionen von η[1]); es ist daher zweckmäßig, für jeden der beiden Integrationsabschnitte jeweils den Exponenten als neue Variable für ϱ zu benutzen. Um die Übersicht zu erleichtern, ist es nützlich, alle Längen in der im wesentlichen schon bei Weisskopf auftretenden und nach (9) und (17c) gebildeten Größe:

$$\varrho_0 = 2\varkappa \cdot \left(\frac{a}{c_0}\right)^{\frac{1}{p-1}} \tag{23}$$

zu messen; sie gibt nach Weisskopf diejenige Entfernung an, in der das störende Teilchen am gestörten vorbeifliegen muß, um dessen Phase um den Betrag ~ 1 (bzw. 2π in Kreisfrequenz gemessen) pro Vorbeigang ändern zu können. An Stelle der Variablen τ und $|\mathfrak{v} - \mathfrak{v}_k|$, die nach Ausführung der Integration (20) in δ_k verbleiben, führen wir nun neue dimensionslose Größen ein, und zwar:

$$\lambda = \frac{c_0 \tau}{\varrho_0} \quad \text{und} \quad \sigma = \frac{|\mathfrak{v} - \mathfrak{v}_k|}{c_0}. \tag{24}$$

Der Wert ϱ_{gr}, den ϱ an der Grenze der beiden Bereiche (21) annimmt, kann hiernach aus (17b, c) und $\eta = 2\varkappa$ zu $2\varkappa\varrho_{gr} = \sigma \cdot \lambda \cdot \varrho_0$ gefunden werden. Und hieraus ergibt sich, wenn $-i\gamma$ die Abkürzung für den Exponenten in (21a) bzw. (21b) und also die neue statt ϱ einzuführende Variable bedeutet, für die gemeinsame Grenze beider Bereiche mittels (17c):

$$\gamma_0 = 2\varkappa\mu \cdot g_{\text{Grenze}} = \frac{2\varkappa\mu}{\sigma^p \cdot \lambda^{p-1}}. \tag{25}$$

Wegen der hohen Potenzen in λ und σ ist γ_0 außer in einem sehr kleinen Übergangsgebiet entweder $\ll 1$ oder $\gg 1$. Die über (21a, b) zu erstreckenden Integrale schrumpfen also entweder auf einen Bereich zusammen, der ihren Wert sehr klein werden läßt, oder aber sie sind praktisch von 0 bis ∞ zu erstrecken; die explizite Ausrechnung findet sich im Anhang, das Ergebnis ist:

$$\delta_k^{(1)}/\varrho_0^3 = A_1 \cdot \sigma^{-\frac{3}{p-1}} + B_1 \cdot \lambda \cdot \sigma^{1-\frac{2}{p-1}} \quad \text{für} \quad \sigma \cdot \lambda^{1-1/p} > 1, \tag{26a}$$

$$\delta_k^{(2)}/\varrho_0^3 = A_2 \cdot \lambda^{3/p} + B_2 \cdot \sigma \cdot \lambda^{1+2/p} \quad \text{für} \quad \sigma \cdot \lambda^{1-1/p} < 1. \tag{26b}$$

Darin sind die A und B im Anhang angegebenen komplexen Zahlen von der Größenordnung **1**. Eigentlich gelten die Ausdrücke (26) nicht ganz bis an die angegebenen Grenzen. Wollte man das Übergangsgebiet berücksichtigen, so hätte man umständliche Ausdrücke hinzuzufügen, die aber im folgenden keine Rolle spielen.

[1]) τ und $|\mathfrak{v} - \mathfrak{v}_k|$ sind ja hier als Konstante zu betrachten.

§ 5. Ausführung des Restintegrals. Es handelt sich jetzt noch um die Durchführung der Integration über den Geschwindigkeitsraum und über τ in (4) bzw. wegen (24, 1) über λ. Dies geschieht am bequemsten in der Weise, daß zunächst über den Geschwindigkeitsraum des störenden Teilchens, dann über λ und endlich, soweit nötig, über den Geschwindigkeitsraum des gestörten Teilchens integriert wird.

Wegen der Fallunterscheidung (26) für δ_k ist es zweckmäßig, im Geschwindigkeitsraum des störenden (k-ten) Teilchens Polarkoordinaten einzuführen mit dem Endpunkt von $\mathfrak{v}$ als Zentrum. Sei φ der Winkel zwischen $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{v} - \mathfrak{v}_k$, so ist dann wegen (24, 2):

$$\mathrm{d}u_k\,\mathrm{d}v_k\,\mathrm{d}w_k = -2\pi c_0^3 \cdot \sigma^2\,\mathrm{d}\sigma\,d\cos\varphi;$$

und da nun mit der Abkürzung $\sigma_0 = c/c_0$ wegen (9, 2):

$$\left(\frac{c_k}{c_0}\right)^2 = \sigma^2 + \sigma_0^2 - 2\sigma\sigma_0\cos\varphi, \quad \sigma_0 = \frac{c}{c_0}, \tag{27}$$

so erhält man aus (12) nach Integration über $\mathrm{d}\cos\varphi$ von $+1$ bis -1:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi}\cdot\sigma_0}\int_0^\infty \{e^{-(\sigma-\sigma_0)^2} - e^{-(\sigma+\sigma_0)^2}\}\,\delta_k(\sigma)\,\sigma\,\mathrm{d}\sigma. \tag{28}$$

Nach Ausführung der Integration über σ erhält man δ wegen (26) als Funktion von σ_0 und λ. Es ist von vornherein zu erwarten, daß δ nur sehr schwach von σ_0 abhängen wird; man wird ja sogar keinen großen Fehler machen, wenn man überhaupt die gestörten Teilchen als ruhend behandelt, also $c = 0$ und damit $\sigma_0 = 0$ setzt.

Um den Verlauf von δ als Funktion von σ_0 überschauen zu können, betrachtet man mit Rücksicht auf (26a, b) zweckmäßig die Hilfsfunktion:

$$F_\nu(\sigma_0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\cdot\sigma_0}\int_0^\infty \{e^{-(\sigma-\sigma_0)^2} - e^{-(\sigma+\sigma_0)^2}\}\,\sigma^{\nu+1}\,\mathrm{d}\sigma. \tag{29}$$

Dabei kommen nach (26) die folgenden Werte von ν in Frage:

$$\nu = -\frac{3}{p-1},\ 0,\ 1-\frac{2}{p-1},\ 1,$$

die wegen der großen p-Werte alle im Bereich $-1 < \nu \leqq +1$ liegen. Für $\sigma_0 \to 0$ reduziert sich (29) auf eine Γ-Funktion:

$$F_\nu(0) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\cdot\int_0^\infty \sigma^{\nu+2}e^{-\sigma^2}\,\mathrm{d}\sigma = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\Gamma\left(1+\frac{\nu+1}{2}\right). \tag{29a}$$

Da nun die Γ-Funktion bei 1,46 ein flaches Minimum vom Betrage 0,88 besitzt und $\Gamma(1) = \Gamma(2) = 1$, so liegt $F_\nu(0)$ bei den in Frage kommenden p-Werten zwischen $2/\sqrt{\pi} = 1{,}13$ und **1**.

Andererseits kann in (29) für $\sigma_0 \gg 1$ der zweite Term der Klammer gegen den ersten gestrichen werden und der erste kann aufgefaßt werden als Zackenintegral mit dem relativ steilen Maximum des Integranden bei $\sigma = \sigma_0$, so daß

$$F_\nu(\sigma_0) = \sigma_0^\nu; \quad \sigma_0 \gg \mathbf{1}. \tag{29b}$$

Dabei kann $\sigma_0 = 4$ schon als groß gelten.

Aus den beiden Grenzfällen kann der ungefähre Verlauf von $F_\nu(\sigma_0)$ extrapolatorisch gefunden werden. Für das Spätere kommt indessen nur der Fall $\sigma_0 \sim 0$ in Frage, so daß (29a) vollkommen ausreicht; es hat dies seinen Grund darin, daß hauptsächlich Beobachtungen an Quecksilberdampf vorliegen und wegen der großen Masse des Hg-Atoms dessen mittlere Geschwindigkeit $\bar{c}$ klein ist gegen diejenige, c_0, der störenden Gase.

Die Ausführung von (28) hat wegen (26) in zwei Abschnitten zu geschehen. Um graphische Methoden vermeidbar zu machen, beschränken wir uns auf hinreichend kleine Dichten und zeigen zunächst, daß dann der Bereich (26b) ganz gegen den von (26a) in (28) vernachlässigt werden kann. Es ist dort zu integrieren über σ von $\sigma = 0$ bis $\sigma = \lambda^{-1+1/p}$. Will man nur die Größenordnung von δ oder mit Rücksicht auf (13) besser diejenige von $n\delta$ in diesem Gebiet beurteilen, so genügt es, den Ausdruck:

$$n\delta \sim n\varrho_0^3 \{\lambda^{3/p} A_2 F_0(\sigma_0) + \lambda^{1+2/p} \cdot B_2 \cdot F_1(\sigma_0)\} \tag{30}$$

abzuschätzen, den man erhält durch Einsetzen von (26b) in (28) und Integration nicht nur bis zur oben angegebenen Grenze, sondern bis $\sigma = \infty$. Dies bedeutet, daß (30) den Wert von $n\delta$ nur für Werte $\lambda \ll 1$ richtig wiedergibt; wegen der hohen Potenzen p in (25) genügt es allerdings, daß λ nur wenig kleiner ist als 1. In diesem Bereich ist dann aber die Klammer $\{\ \}$ sicher höchstens von der Größenordnung 1, da dies laut Anhang für A_2 und B_2 und, falls σ_0 nicht groß gegen **1**, nach (29a, b) auch für $F(\sigma_0)$ gilt. Ist dagegen $\lambda \gg 1$, so reduziert sich die Integration (28) auf den kleinen Abschnitt $\Delta\sigma = \lambda^{-1+1/p}$, und da sich dann der Integrand zu σ^2 vereinfacht, so wird die Klammer in (30) für $\lambda \gg 1$ sehr klein gegen **1**. Es wird also (26b) zu $n\delta$ nach (28) höchstens einen Beitrag von der Größenordnung $n\varrho_0^3$ liefern. Beim Druck einer Atmosphäre ($n \sim 3 \cdot 10^{19}$) und bei den später zu ermittelnden ϱ_0-Werten von $\sim 10^{-7}$ cm (mit Zahlenfaktor 0,8 bis 1,8) erhält man $n\varrho_0^3 \sim {}^1/_{30}$ bis ${}^1/_{10}$. Bei Drucken von 5 Atm. an wird die Vernachlässigung von (30) gegen **1** sehr bedenklich. Beschränkt man sich

dagegen auf Drucke von höchstens 1 Atm., dann bleibt der Beitrag von (26b) zu $n\delta$ im ganzen Wertebereich von λ klein gegen **1**. Für größere Dichten müßte der Beitrag graphisch ermittelt werden.

Es ist nunmehr der Beitrag von (26a) zu $n\delta$ zu untersuchen. Solange $\lambda \ll 1$, ist von $\sigma \gg 1$ ab in (28) über den Anteil (26a) von δ_k zu integrieren, d. h. dieser Anteil des Integrals verschwindet wegen des Exponenten im Integranden von (28), sofern σ_0 nicht groß gegen 1 ist. Erst von $\sigma \sim 1$, also $\lambda \sim 1$ ab ist der Betrag dieses Anteils von der gleichen Größenordnung wie der in (30) betrachtete, kann also bei Drucken bis zu 1 Atm. immer noch gegen **1** vernachlässigt werden. Erst für $\lambda \gg 1$ ist also der Beitrag von (26a) zu (28) wesentlich. Der Wertebereich von σ reicht dann von nahezu 0 bis ∞ und wir erhalten aus (28) und (29)

$$n\delta = n\varrho_0^3 \left\{A_1 F_{\nu_1}(\sigma_0) + \lambda B_1 F_{\nu_2}(\sigma_0)\right\}, \tag{31}$$

$$\nu_1 = -\frac{3}{p-1}, \quad \nu_2 = 1 - \frac{2}{p-1}. \tag{31a}$$

Damit ist für den Fall von Drucken bis höchstens 1 Atm. die Integration über den Geschwindigkeitsraum der störenden Teilchen praktisch beendet. Nunmehr ist (31) in (13) und (4) einzusetzen und über τ bzw. nach (24, 1) über λ zu integrieren. Hierbei ist allerdings wegen des Dopplereffektes bei Beobachtung in der x-Richtung in (4) statt ω_0 zu setzen $\omega_c = \omega_0(1 - u/c_L)$, wo c_L die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Wegen (16) kann das komplexe Integral (4) auf den Bereich $\tau = 0$ bis $\tau = \infty$, also $\lambda = 0$ bis $\lambda = \infty$ reduziert werden durch Zusammenfassung des negativen und positiven Bereichs. Mit der sogleich zu nennenden Abkürzung l erhält man dann aus (4), (13) und (31), wenn $\Re$ bedeutet, daß der reelle Teil zu nehmen ist, bis auf belanglose Faktoren für die Intensität:

$$J(\omega) = \Re \int_0^\infty e^{i\frac{\lambda}{l} + n\delta - \frac{m}{m_0}\sigma_0^2} \cdot \mathrm{d}u\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}w\,\mathrm{d}\lambda, \tag{32}$$

wo

$$\frac{1}{l} = (\omega_c - \omega)\frac{\varrho_0}{c_0} = (\omega_c - \omega)\tau_0, \quad \omega_c = \omega_0(1 - u/c_L) \tag{33}$$

und m die Masse des gestörten, m_0 diejenige des störenden Teilchens ist; praktisch spielt nur der Fall $m/m_0 \sim 1$ oder $\gg 1$ eine Rolle, letzteres z. B. bei Hg-Dampf.

Die Integration über λ liefert nunmehr wegen (31), (31a):

$$J(\omega) = \Re \int_0^\infty e^{-\frac{m}{m_0}\sigma_0^2} \mathrm{d}u\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}w \cdot \chi(\sigma_0), \tag{34a}$$

wo

$$\chi(\sigma_0) = \frac{e^{n\varrho_0^3 A_1 F_{\nu_1}(\omega_0)}}{i(\omega_c - \omega)\tau_0 + n\varrho_0^3 B_1 F_{\nu_2}(\sigma_0)}. \tag{34b}$$

Dabei ist der Umstand berücksichtigt, daß nach (8*) des Anhangs der reelle Teil von B_1 negativ ist und also der Integrand von (32) für $\lambda = \infty$ verschwindet. Bei der Integration über $\mathrm{d}u\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}w$ liegt der Fall des Hg-Dampfes besonders einfach, weil dann schon für $\sigma_0 < 1$ der Exponent in (34a) groß wird; es kann dann in guter Näherung $J(\omega)$ gleich $\Re\,\chi(0)$ gesetzt werden. Aber auch für $m/m_0 \sim 1$ darf wegen der aus (29a) und (29b) zu erschließenden langsamen Veränderlichkeit von $F(\sigma_0)$ mit σ_0, sofern σ_0 höchstens gleich 2 wird, der Integrand von (34a) als Zackenfunktion mit dem Maximum an der Stelle $\sigma_0^2 = m_0/m$ aufgefaßt werden, d. h. es ist in (34b) dieser Wert von σ_0 einzuführen, so daß bis auf belanglose Faktoren und bei Vernachlässigung des Dopplereffekts

$$J(\omega) = \Re\left\{\chi\left(\sqrt{m_0/m}\right)\right\}. \tag{34c}$$

Indem man in der Entwicklung des Exponenten in (34b) konsequenterweise nur das lineare Glied berücksichtigt, findet man so als Endergebnis[1]):

$$J(\omega) = \frac{1 + \varepsilon(\omega_0 + \Delta\omega_0 - \omega)\tau_0}{(\omega_0 + \Delta\omega_0 - \omega)^2 + (\Delta\omega_h/2)^2}, \tag{35}$$

wobei

$$\tau_0 \Delta\omega_0 = n\varrho_0^3 F_{\nu_2}(\sigma_m) \cdot \Im\mathfrak{m}\{B_1\}, \tag{36a}$$

$$\frac{\tau_0}{2}\Delta\omega_h = n\varrho_0^3 F_{\nu_2}(\sigma_m) \cdot \Re\{B_1\}, \tag{36b}$$

$$\varepsilon = \frac{\Im\mathfrak{m}\{A_1\}}{\Re\{B_1\}} \cdot \frac{F_{\nu_1}(\sigma_m)}{F_{\nu_2}(\sigma_m)}, \tag{36c}$$

$$\tau_0 = \frac{\varrho_0}{c_0}, \quad \sigma_m = \sqrt{m_0/m} \tag{36d}$$

und ν_1 und ν_2 die in (31a) definierten Werte haben und $\Im\mathfrak{m}$ und $\Re$ bedeutet, daß der imaginäre bzw. reelle Teil zu nehmen ist. Die Funktion F ist in (29) und die Größen A_1 und B_1 sind in (8*) des Anhangs angegeben. Ferner sind ϱ_0 und c_0 in (23) und (9) definiert. Der Bedeutung nach ist in (35) bzw. (36) die Größe $\Delta\omega_h$ die Halbwertsbreite und $\Delta\omega_0$ die Verschiebung der Linienmitte, beides in Kreisfrequenz gemessen; ferner gibt ε ein Maß für die Unsymmetrie der Linie und τ_0 ist die Zeit, die im Mittel ein Störprozeß dauert. Die nähere Diskussion im Vergleich mit der Er-

[1]) Wollte man den Dopplereffekt berücksichtigen, so wären in (35) ω_c statt ω_0 zu setzen, gemäß (34a) mit dem betreffenden Boltzmannfaktor zu multiplizieren und über $\mathrm{d}u$ zu integrieren; solange $\Delta\omega_0/\omega_0 \gg c_0/c_L$, kann der Dopplereffekt ganz vernachlässigt werden, wie z. B. im Falle des Hg-Dampfes.

fahrung soll im nächsten Paragraphen folgen. Hier mögen zunächst noch einige Ergänzungen Platz finden.

Es ist von vornherein klar, daß (35) nur gelten kann, solange der Zähler > 0, also $|\omega_0 - \omega|$ nicht zu groß wird. Um das Zustandekommen dieser Einschränkung zu übersehen, muß überschlagsmäßig der in (34) bzw. (31) durch Vernachlässigung des Beitrags von (26b) zu $n\delta$ begangene Fehler berücksichtigt werden. Bezeichnet δ' den wahren Wert von δ in dem fraglichen Gebiet $0 < \lambda < \sim 1$, so wäre χ in (34) durch ein additives Korrektionsglied:

$$\chi_1(\sigma_0) = \Re \int_0^{\sim 1} e^{i\frac{\lambda}{l}} \left(e^{n\delta'} - e^{n\delta}\right) \mathrm{d}\lambda$$

$$\sim \Re \int_0^{\sim 1} n(\delta' - \delta) \cdot e^{i\frac{\lambda}{l}} \, \mathrm{d}\lambda \tag{34d}$$

zu ergänzen. Solange in (34b) $|\omega_0 - \omega|$ höchstens von der Ordnung der Halbwertsbreite, also $\chi(\sigma_0)$ von der Ordnung $(n\varrho_0^3)^{-1}$ ist, kann $\chi_1(\sigma_0)$ als von der Ordnung $n\varrho_0^3$ dagegen vernachlässigt werden für den hier stets ins Auge gefaßten Fall geringer Drucke von höchstens 1 Atm.; es ist dann nach (36b) etwa χ_1/χ von der Ordnung $(\tau_0/\tau)^2$. Beobachtet man dagegen in so großer Entfernung von der Linienmitte, daß im Nenner von (34b) das erste Glied überwiegt, so kann (34d) von gleicher Größenordnung werden. Denn wegen der Bildung des reellen Teils wird nach (34b) mit Rücksicht auf (33) $\Re\{\chi(\sigma_0)\}$ von der Ordnung $l \cdot n\varrho_0^3$ ebenso wie (34d).

Wegen der hier erörterten Ungenauigkeit von (35) war es innerhalb dieser Genauigkeitsgrenzen statthaft, aus Plausibilitätsgründen das Glied $-\varepsilon \Delta\omega_0 \tau_0$ im Zähler hinzuzufügen. Da die Intensität nicht negativ werden kann, so wird man versucht sein, die in (35) nicht inbegriffenen Fälle mäßig großen Abstands von der Linienmitte durch den Ansatz:

$$J(\omega) = \frac{1 + \mathfrak{Tg}\{\varepsilon(\omega_0 + \Delta\omega_0 - \omega)\tau_0\}}{(\omega_0 + \Delta\omega_0 - \omega)^2 + (\Delta\omega_h/2)^2} \tag{35a}$$

zu approximieren, wobei zu beachten ist, daß nach dem Gesagten in sehr großem Abstand von der Linienmitte selbst bei kleinen Drucken nicht einmal mehr die durch den Nenner von (35a) bedingte Linien*form* zuverlässig ist.

Aus (35) bzw. (35a) folgt, daß das Maximum der Intensität (in Absorption entsprechend deren Minimum) nicht an der Stelle der verschobenen Linienmitte liegt, sondern an der Stelle $\omega_0 + \Delta\omega_0'$:

$$\Delta\omega_0' = \Delta\omega_0 - \frac{\varepsilon}{8} \Delta\omega_h^2 \cdot \tau_0. \tag{36e}$$

Da sowohl $\Delta\omega_0$ als $\Delta\omega_h$ nach (36a, b) druckproportional sind, so kann sich das Intensitätsmaximum nicht genau druckproportional verschieben, doch sind die Abweichungen innerhalb des Gültigkeitsbereichs von (36e), also für Drucke bis etwa 1 Atm. unmerklich. Es kann aus obigem entnommen werden, daß (36e) für höhere Drucke eine wesentliche Änderung erfahren wird.

§ 6. Vergleich mit der Erfahrung. Von den vorliegenden Beobachtungen scheinen allein diejenigen von Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinckelacker[1]) an Hg-Dampf zur Prüfung der Theorie geeignet, da hier neben der Verbreiterung $\Delta\omega_h$ auch die Verschiebung $\Delta\omega_0'$ des Maximums der Intensitätsverteilung der Linie und, wenigstens qualitativ, die Unsymmetrie untersucht ist.

Bei allen untersuchten verbreiternden Gasen ist von den genannten Autoren sowohl $\Delta\omega_h$ als auch $\Delta\omega_0'$ gut druckproportional gefunden; es wurden dabei Drucke bis zu 50 Atm. benutzt. In der folgenden Tabelle sind die den $\Delta\omega_h$ und $\Delta\omega_0'$ entsprechenden Wellenlängenänderungen $\Delta\lambda_h$ und $\Delta\lambda_0'$ in $\text{Å} \cdot 10^{+2}$ mitgeteilt, die von den genannten Autoren für diejenige Dichte gefunden wurden, die die Gase im Normalzustand 0^0 C und 1 Atm. haben würden. Wir beschränken uns auf kleine Drucke und haben dann nach (36e) $\Delta\omega_0' = \Delta\omega_0$, $\Delta\lambda_0' = \Delta\lambda_0$, und entnehmen die hierfür geltenden Werte extrapolatorisch aus der folgenden aus Messungen bei höheren Drucken gewonnenen Tabelle, was wegen der experimentell gefundenen guten Druckproportionalität von $\Delta\lambda_h$ und $\Delta\lambda_0'$ möglich ist:

Gas	Ar	H_2	N_2	O_2	CO_2	H_2O
$\Delta\lambda_h =$	2,06	2,64	1,77	(1,68)	2,80	$2{,}27 \cdot 10^{-2}$ Å
$\Delta\lambda_0' =$	0,80	0,422	0,80	(0,79)	0,685	$0{,}50 \cdot 10^{-2}$ Å
$\frac{\Delta\lambda_0'}{\Delta\lambda_h} =$	0,39	0,16	0,45	(0,47)	0,244	0,22

Die Druckproportionalität ist in (36a) und (36b) für $\Delta\omega_h$ und $\Delta\omega_0' = \Delta\omega_0$ in dem Faktor n enthalten. Ehe man einen Vergleich der aus der Theorie folgenden Beträge von $\Delta\lambda_h$ und $\Delta\lambda_0$ anstellt, ist es wichtig, das Verhältnis $\Delta\lambda_0/\Delta\lambda_h$ zu betrachten. Hierfür findet man nämlich aus (36a) und (36b) mit Rücksicht auf (8b*, c*) des Anhangs:

$$\frac{\Delta\lambda_0}{\Delta\lambda_h} = \frac{\Delta\omega_0}{\Delta\omega_h} = \frac{1}{2}\frac{\Im\mathfrak{m}\{B_1\}}{\Re\{B_1\}} = -\frac{1}{2}\operatorname{tg}\frac{\pi}{p-1}. \tag{37}$$

[1]) Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.

Das negative Vorzeichen besagt zunächst, daß für $p > 3$ die Linienmitte nach der langwelligen Seite verschoben wird in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Wäre nun in dem allgemeinen Ansatz (14) für die Frequenzstörung das Glied mit $p = 6$ ausschlaggebend, so müßte für alle Gase gleichmäßig gelten $\Delta\lambda_0/\Delta\lambda_h = -0{,}363$. Der Umstand, daß diese Größe stark variiert, läßt nach der hier entwickelten Theorie darauf schließen, daß bei den verschiedenen Gasen sehr verschiedene Potenzen p entscheidend sind für die Beeinflussung der Linie. Berechnet man aus den bobachteten Werten der linken Seite von (37) die zugehörigen Werte von p, so findet man naturgemäß im allgemeinen unganze Zahlen, die dann wegen der Vereinfachung des ganzen Ausdrucks (14) zu einem einzigen Glied (14a) nur einen allgemeinen Anhalt dafür abgeben, welche Glieder von (14) hauptsächlich wirksam sind. Man findet so:

Gas	Ar	H_2	N_2	(O_2)	CO_2	H_2O
p	5,8	11	5,3	5,2	8	8,6

Man sollte Werte erwarten, die zwischen 6 und 10 liegen. Auf das Herausfallen von H_2 aus diesem Bereich braucht wohl kein allzu großes Gewicht gelegt zu werden. Die Unterschreitung bei N_2 und O_2 könnte ihre Ursache darin haben, daß die beiden ersten Glieder von (14) im entscheidenden Gebiet $r \sim \varrho_0$, und zwar mit entgegengesetztem Vorzeichen in Frage kommen, so daß dort der Verlauf der Frequenzstörung weniger steil ist, als der Potenz $p = 6$ allein entspräche; da (14a) offenbar nur den für die Druckbeeinflussung wesentlichen Teil des Verlaufs der Frequenzstörung approximiert, so würde im vorstehenden Falle $p < 6$ folgen.

Im ganzen aber erkennt man aus dem Gang der p-Werte, daß wenig Aussicht besteht, die Einzelbeträge von $\Delta\lambda_h$ und $\Delta\lambda_0$ vorausberechnen zu können, solange man nicht den Gesamtverlauf von (14) kennt; das bisher in der Literatur abgeschätzte erste Glied von (14) reicht dazu offenbar im allgemeinen nicht aus. Es soll deshalb auf die Diskussion dieser Einzelbeträge hier verzichtet werden, zumal von anderer Seite[1]) die Frage, wie weit unsere bisherige Kenntnis des Verlaufs der Frequenzstörung ausreicht, ausführlich behandelt wird.

Dagegen sollen hier diejenigen Werte des optischen Stoßradius ϱ_0 mitgeteilt werden, die sich aus der gemessenen Halbwertsbreite $\Delta\omega_h$ und

[1]) Herr Weisskopf hatte die Freundlichkeit, mir mitzuteilen, daß er diese Zahlenwerte demnächst in der Phys. ZS. diskutieren wird (vgl. Phys. ZS. **34**, 1, 1933).

den oben gefundenen p-Werten mittels (36b), (36d, 1), (9) und (8*) des Anhangs mit Rücksicht auf (19b) ergeben:

Gas	Ar	H_2	N_2	CO_2	H_2O
$\varrho_0 \cdot 10^7$ cm . .	1,44	0,83	1,2	1,8	1,3

Dabei ist allerdings zu beachten, daß unsere Definition (23) in zwei Punkten von derjenigen Weisskopfs[1]) abweicht. Zunächst fehlt bei Weisskopf der Faktor $2\varkappa = 1{,}5$; dann aber ist auch a bei uns größer, indem in (14a) nicht die Störung der Frequenz, sondern der Kreisfrequenz gemeint ist. Insgesamt ist also unser ϱ_0 um den Faktor 1,5 $(2\pi)^{1/(p-1)}$ größer, was für $p = 6$ gleich 2,16 und für $p = 10$ gleich 1,8 wird.

Ferner soll hier vor allem noch die Frage der Unsymmetrie erörtert werden. Maßgebend hierfür ist die in (36c) definierte Größe ε. Wegen der großen Masse des Hg-Atoms kann das Argument von F gleich 0 gesetzt werden. Dann weicht der F-Quotient in (36c) nach (29a) für die in Frage kommenden p-Werte so wenig von 1 ab, daß dieser Faktor fortgelassen werden kann. Die dann nach (8a*) und (8b*) zu berechnenden ε-Werte können für den Bereich $5 \leqq p \leqq 10$ mit hinreichender Genauigkeit in der graphisch genäherten Formel

$$\varepsilon = 0{,}31 - p \cdot 0{,}011 \tag{38}$$

zusammengefaßt werden; übrigens variiert ε in diesem Bereich nur von 0,25 bis 0,2. Da dann $\varepsilon > 0$, so wird nach (35) bzw. (35a) die Intensität in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund auf der langwelligen Seite erhöht und auf der kurzwelligen erniedrigt. Bedeuten J_+ und J_- die in gleichem Abstand von der Linienmitte $\omega_0 + \Delta\omega_0$ gefundenen Intensitäten, so kann als Maß für die Unsymmetrie der *druckunabhängige* Ausdruck:

$$\frac{J_+ - J_-}{J_+ + J_-} = \mathfrak{Tg}\,\{\varepsilon\,(\omega_0 + \Delta\omega_0 - \omega)\,\tau_0\} \tag{39}$$

angesehen werden, der indessen nur für kleines Argument (< 1) abgeleitet und im übrigen extrapoliert ist.

Bei den genannten Messungen zeigte sich, daß H_2 eine Ausnahmestellung einnimmt; im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Gasen zeigte sich fast keine Unsymmetrie, möglicherweise (jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit) eine Unsymmetrie von entgegengesetztem Sinne. Aus (39) ist diese Ausnahmestellung verständlich. Es ist nämlich $\tau_0 = \varrho_0/c_0$ für H_2 besonders klein, da ja nach den oben angegebenen Zahlenwerten ϱ_0

[1]) l. c.

kleiner als der ϱ_0-Wert der übrigen Gase ist, und ferner c_0 die mittlere gaskinetische Geschwindigkeit für H_2 z. B. viermal so groß ist wie für O_2.

Leider sind die hier benutzten Messungen von Füchtbauer, Joos und Dinckelacker, soweit sie sich auf die Unsymmetrie der Linie beziehen, nur bei so hohen Drucken angestellt, daß die Gültigkeit unserer Endformel (35) bzw. (35a) und damit auch (39) nicht mehr gewährleistet ist. Bei Gültigkeit von (39) könnte aus der beobachteten Unsymmetrie unter Beachtung von (38) und der Beziehung $\tau_0 = \varrho_0/c_0$ eine Bestimmung von ϱ_0 vorgenommen werden. Soweit der nur kurvenmäßig angegebene unsymmetrische Intensitätsverlauf ein Urteil zuläßt, scheint das Gesetz (39) — obwohl nicht für so hohe Drucke abgeleitet — leidlich gut zu stimmen, doch ergeben sich für ϱ_0 im allgemeinen wesentlich zu kleine Werte, z. B. $4{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm für Ar, $4{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm für H_2O. Solange nicht Beobachtungen für Drucke von höchstens etwa 1 Atm. vorliegen, kann indessen das hier mitgeteilte Ergebnis der Theorie nicht ordnungsmäßig geprüft werden

Eine besondere Schwierigkeit liegt noch bei H_2O vor, auf die schon von den genannten Autoren hingewiesen wurde. Es zeigt sich nämlich im Verhalten des H_2O-Moleküls keinerlei Besonderheit, die wegen des elektrischen Dipols zu erwarten wäre. Käme dieser Dipol entscheidend zur Wirkung, so wäre eine besonders starke Verbreiterung und wegen des $+ -$-Charakters der Wechselwirkung keine oder nur eine geringfügige Verschiebung der Linienmitte zu erwarten. Es wäre möglich, daß die Wärmerotation den Dipol für den Effekt der Verbreiterung unwirksam macht, doch bedürfte diese Annahme erst noch einer quantitativen Nachprüfung im Rahmen der hier mitgeteilten Theorie, deren Ausdehnung auf den Fall rotierender Moleküle nur mehr rechnerische Schwierigkeiten bietet.

Anhang.

In (21a, b) war die Integration von (20) hinsichtlich ξ ausgeführt. Hier soll nun die restliche Integration nach ϱ durchgeführt werden; zu diesem Zweck sind zunächst g und η mittels (17b, c), (23) und (24) durch ϱ auszudrücken:

$$\eta = \sigma\lambda\frac{\varrho_0}{\varrho}, \quad g = \frac{1}{\sigma}\left(\frac{\varrho_0}{2\varkappa\varrho}\right)^{p-1}. \tag{1*}$$

Wie im Text schon angegeben, führt man zweckmäßig die Exponenten von (21a, b) als neue Variablen γ_1 und γ_2 ein, also:

$$\gamma_1 = 2\varkappa\mu g = \frac{2\varkappa\mu}{\sigma}\left(\frac{\varrho_0}{2\varkappa\varrho}\right)^{p-1}, \tag{2*}$$

$$\gamma_2 = \mu g\eta = 2\varkappa\mu\cdot\lambda\cdot\left(\frac{\varrho_0}{2\varkappa\varrho}\right)^{p} \tag{3*}$$

und hiernach wegen (1*):

$$\eta = 2\varkappa\sigma\lambda\left\{\left(\frac{\sigma\gamma_1}{2\varkappa\mu}\right)^{\frac{1}{p-1}} \text{ bzw. } \left(\frac{\gamma_2}{2\varkappa\mu\lambda}\right)^{1/p}\right\} \tag{4*}$$

und ferner, im Hinblick auf die Integration (20):

$$2\pi\left(\frac{2\varkappa}{\varrho_0}\right)^3\varrho^2\,\mathrm{d}\varrho = -\frac{2\pi}{p-1}\cdot\left(\frac{2\varkappa\mu}{\sigma\gamma_1}\right)^{\frac{3}{p-1}}\cdot\frac{\mathrm{d}\gamma_1}{\gamma_1}$$

bzw.

$$= -\frac{2\pi}{p}\left(\frac{2\varkappa\mu\lambda}{\gamma_2}\right)\cdot\frac{\mathrm{d}\gamma_2}{\gamma_2}.$$

An der Grenze der beiden Bereiche ist $\eta = 2\varkappa$; das Argument in (2*) und (3*) wird daher nach (1*, 1) gleich $1/(\sigma\cdot\lambda)$ und es nehmen γ_1 und γ_2 den gemeinsamen Grenzwert γ_0 von (25) an.

Da nach (2*) der in (21a) auftretende Faktor $2/g\mu = 4\varkappa/\gamma_1$. so ergibt sich mittels (22) nunmehr:

$$\delta_k^{(1)}/\varrho_0^3 = \Phi_1(\gamma_0)\,\sigma^{-\frac{3}{p-1}} + \Psi_1(\gamma_0)\cdot\lambda\cdot\sigma^{1-\frac{2}{p-1}} \tag{5*}$$

mit den Abkürzungen:

$$\Phi_1(\gamma_0) = -\frac{2\pi}{p-1}\cdot\frac{(2\varkappa\mu)^{\frac{3}{p-1}}}{(2\varkappa)^2}\cdot\int_{\gamma_0}^{\infty}\left\{(1+e^{-i\gamma_1})+\frac{2}{i\gamma_1}(e^{-i\gamma_1}-1)\right\}\frac{\mathrm{d}\gamma_1}{\gamma_1^{1+\frac{3}{p-1}}}, \tag{5a*}$$

$$\Psi_1(\gamma_0) = -\frac{2\pi}{p-1}\cdot\frac{(2\varkappa\mu)^{\frac{2}{p-1}}}{(2\varkappa)^2}\cdot\int_{\gamma_0}^{\infty}(1-e^{-i\gamma_1})\,\frac{\mathrm{d}\gamma_1}{\gamma_1^{1+\frac{2}{p-1}}}. \tag{5b*}$$

Und entsprechend kommt aus (21b), da nach (3*) $2/g\mu = 2\eta/\gamma_2$:

$$\delta_k^{(2)}/\varrho_0^3 = \Phi_2(\gamma_0)\cdot\lambda^{3/p} + \Psi_2(\gamma_0)\cdot\sigma\cdot\lambda^{1+2/p} \tag{6*}$$

mit den Abkürzungen:

$$\Phi_2(\gamma_0) = -\frac{2\pi}{p}\cdot\frac{(2\varkappa\mu)^{3/p}}{(2\varkappa)^2}\cdot\int_0^{\gamma_0}(1-e^{-i\gamma_2})\,\frac{\mathrm{d}\gamma_2}{\gamma_2^{1+3/p}}, \tag{6a*}$$

$$\Psi_2(\gamma_0) = -\frac{2\pi}{p}\cdot\frac{(2\varkappa\mu)^{2/p}}{(2\varkappa)^2}\cdot\int_0^{\gamma_0}\left\{(1+e^{-i\gamma_2})+\frac{2}{i\gamma_2}(e^{-i\gamma_2}-1)\right\}\cdot\frac{\mathrm{d}\gamma_2}{\gamma_2^{1+2/p}}. \tag{6b*}$$

Diese Integrale konvergieren alle, auch wenn sie über das Intervall von 0 bis ∞ erstreckt werden, da die Integranden an diesen Grenzen hinreichend stark verschwinden.

Führt man vorübergehend $z = \sigma \cdot \lambda^{1-1/p}$ ein, so ist wegen $2\varkappa\mu \sim 1$ nach (25) $\gamma_0 \sim z^{-p}$. Durchlaufen σ, λ und damit z die Wertereihe 0 bis ∞, so ist γ_0 außer nahe $z = 1$ wegen der hohen Potenzen p entweder $\ll 1$ oder $\gg 1$. Im ersten Fall kann (6*) gegen (5*), im zweiten Falle (5*) gegen (6*) vernachlässigt werden. Außer im Übergangsgebiet $\gamma_0 \sim 1$ gehen (5*) und (6*) über in (26a) und (26b) mit:

$$A_1 = \Phi_1(0), \quad B_1 = \Psi_1(0), \quad A_2 = \Phi_2(\infty), \quad B_2 = \Psi_2(\infty). \tag{7*}$$

Wie in § 5 gezeigt wurde, kommt bei Dichten bis etwa 1 Atm. weder (26b) überhaupt, noch von (26a) das Übergangsgebiet $\gamma_0 \sim 1$ in Betracht. Es ist daher nicht erforderlich, das Übergangsgebiet eigens zu diskutieren. Bei großen Dichten ist ohnedies nur eine numerische Integration von (11), (12), (13) und (4) möglich.

Wie Herr Jensen in einer *anschließend mitgeteilten* Note zeigt, können die Werte (7*) durch Γ-Funktionen ausgedrückt werden; man findet dann:

$$A_1 = -\frac{2\pi}{p-1} \cdot \frac{(2\varkappa\mu)^{q_1}}{(2\varkappa)^2} \cdot \frac{1-q_1}{1+q_1} \cdot \frac{\pi}{\sin \pi q_1} \cdot \frac{e^{i\pi\frac{q_1}{2}}}{\Gamma(1+q_1)}, \tag{8a*}$$

$$B_1 = -\frac{2\pi}{p-1} \cdot \frac{(2\varkappa\mu)^{q_2}}{(2\varkappa)^2} \cdot \frac{\pi}{\sin \pi q_2} \cdot \frac{e^{i\pi\frac{q_2}{2}}}{\Gamma(1+q_2)}, \tag{8b*}$$

wo

$$q_1 = \frac{3}{p-1}, \quad q_2 = \frac{2}{p-1}. \tag{8c*}$$

Die Werte für A_2, B_2 ergeben sich entsprechend, doch haben sie für das Obige keine unmittelbare Bedeutung.

Über einige für die Theorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien wichtige Integrale.

Von **Hans Jensen** in Hamburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Dezember 1932.)

In der vorangehenden Arbeit von W. Lenz sind Linienverbreiterung, -Verschiebung und -Unsymmetrie durch die folgenden Integrale J_1 und J_2 bestimmt, die hier sogleich durch partielle Integration umgeformt worden sind:

$$J_1 = \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}\,x}{x^{1+q_1}} \left\{(1+e^{-ix}) + \frac{2}{ix}(e^{-ix}-1)\right\} = \frac{i}{q_1}\frac{1-q_1}{1+q_1}\Phi(q_1), \quad (1)$$

$$J_2 = \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}\,x}{x^{1+q_2}} \{1-e^{-ix}\} = \frac{i}{q_2}\Phi(q_2), \quad (1\mathrm{a})$$

worin $\Phi(q)$ eine Abkürzung ist für das Integral

$$\Phi(q) = \int_0^\infty e^{-ix}\, x^{-q}\,\mathrm{d}\,x = \lim_{\varepsilon=0}\lim_{a=\infty}\int_\varepsilon^a e^{-ix}\, x^{-q}\,\mathrm{d}\,x. \quad (2)$$

Wegen der physikalischen Bedeutung von q_1 und q_2 vgl. (8c*) des Anhangs der vorangehenden Arbeit von W. Lenz, sie liegen immer zwischen den Grenzen:

$$0 < q < 1. \quad (3)$$

Für solche Werte von q läßt sich das Integral $\Phi(q)$ durch eine Gammafunktion ausdrücken.

Zu diesem Zweck substituieren wir: $w = ix$ und erhalten aus Gleichung (2):

$$\Phi(q) = (-i)^{1-q} \lim_{\varepsilon=0}\lim_{a=\infty}\int_{w=i\varepsilon}^{w=ia} e^{-w}\, w^{-q}\,\mathrm{d}\,w. \quad (4)$$

Durch Deformation des Integrationsweges in der komplexen Ebene können wir $\Phi(q)$ auf ein Integral längs der reellen Achse zurückführen. Der Integrand

hat außer bei $w = 0$ im Endlichen keine Singularität; wir können daher, statt von $w = i\varepsilon$ bis $w = ia$ längs der imaginären Achse zu integrieren, den Weg folgendermaßen wählen (vgl. Fig. 1):

I. längs $|w| = \varepsilon$ von $w = i\varepsilon$ bis $w = \varepsilon$,

II. längs der reellen Achse von $w = \varepsilon$ bis $w = a$,

III. längs $|w| = a$ von $w = a$ bis $w = ia$.

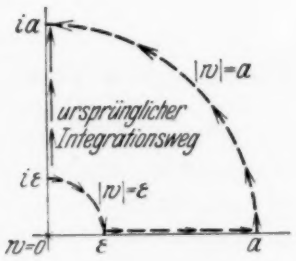


Fig. 1.

Längs des I. Teilweges ist der Integrand dem Betrag nach kleiner als ε^{-q}, die Länge des Integrationsweges ist $\varepsilon \cdot \pi/2$; das Integral ist somit dem Betrag nach kleiner als $\varepsilon^{1-q} \cdot \pi/2$, es geht mit ε gegen Null (falls $q < 1$).

Zur Abschätzung des Integrals längs des III. Wegstücks substituieren wir zweckmäßig $w = ae^{i\varphi}$ und erhalten für das Integral längs dieses Weges die Ungleichung

$$\left| \int\limits_{\substack{w=a \\ \text{längs } |w|=a}}^{w=ia} e^{-w} w^{-q} \, \mathrm{d}\omega \right| \leqq a^{1-q} \int\limits_{\varphi=0}^{\pi/2} e^{-a\cos\varphi} \, \mathrm{d}\varphi. \tag{5}$$

Bei erneuter Substitution $a\cos\varphi = t$ geht die rechte Seite der Ungleichung (5) über in den Wert

$$a^{-q} \int\limits_{t=0}^{a} e^{-t} \frac{\mathrm{d}t}{\sqrt{1-(ta^{-1})^2}},$$

welcher für große a in a^{-q} übergeht und bei positivem q gegen Null konvergiert.

Liegt also q zwischen den Grenzen (3), so erhalten wir aus (4)

$$\Phi(q) = (-i)^{1-q} \lim_{\varepsilon=0} \lim_{a=\infty} \int\limits_{\varepsilon}^{a} e^{-w} w^{-q} \, \mathrm{d}w = (-i)^{1-q} \Gamma(1-q). \tag{6}$$

Da $\Gamma(x)$ zwischen $0 < x \leqq 1$ sehr stark, dagegen zwischen $1 \leqq x \leqq 2$ verhältnismäßig wenig schwankt, ist es zweckmäßig, mittels der Relation

$$\Gamma(1+q)\Gamma(1-q) = \frac{\pi \cdot q}{\sin(\pi q)}$$

die Gleichung (6) noch umzuformen in

$$\Phi(q) = \frac{\pi q}{\sin(\pi q)} \frac{(-i)^{1-q}}{\Gamma(1+q)}. \tag{7}$$

Daraus erhält man für die Integrale (1) und (1a) unter Benutzung von $(-i)^{-q} = e^{i\frac{\pi}{2}q}$ die Ausdrücke:

$$J_1 = \frac{\pi}{\sin(\pi q_1)} \cdot \frac{(1-q_1)}{1+q_1} \cdot \frac{e^{i\frac{\pi}{2}q_1}}{\Gamma(1+q_1)}; \quad J_2 = \frac{\pi}{\sin(\pi q_2)} \cdot \frac{e^{i\frac{\pi}{2}q_2}}{\Gamma(1+q_2)}. \tag{8}$$

Das in der Theorie der Druckverbreiterung wichtige Verhältnis vom Imaginärteil zum Realteil des zweiten dieser Integrale ist also durch den einfachen Ausdruck $\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2}q_1\right)$ gegeben [vgl. (37) bei W. Lenz].

Hamburg, Institut für theoretische Physik, Dezember 1932.

Über geometrisch-optische Abbildung durch Elektronenstrahlen.

Von **Walter Glaser** in Prag.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1932.)

Die Elektronenbewegung in einem vorgegebenen elektromagnetischen Feld wird als optischer Strahlengang in einem inhomogenen anisotropen Medium aufgefaßt und der diesem Medium entsprechende Brechungsexponent angegeben. Es werden die Methoden der geometrischen Optik anisotroper Körper hierauf angewendet und das so hergeleitete Brechungsgesetz für Elektronenstrahlen im elektromagnetischen Feld zur Herleitung der Abbildungsgleichung im zentralsymmetrischen magnetischen Feld benutzt. Der allgemeine Abbesche Sinussatz wird auf den vorliegenden Fall für Elektronenstrahlen ausgedehnt.

Die schönen Erfolge, die mit Hilfe von optischer Abbildung durch Kathodenstrahlen[1]) schon erreicht wurden und zu weiteren Hoffnungen berechtigen, legen den Gedanken nahe, ganz allgemein das „elektronenoptische" Verhalten eines vorgegebenen elektromagnetischen Feldes zu untersuchen. Anders ausgedrückt heißt dies, man solle ein optisches Medium, charakterisiert durch seinen Brechungsindex, so angeben, daß die in ihm auf Grund des Fermatschen Prinzips berechneten Lichtbahnen mit den Elektronenbahnen im vorgegebenen elektromagnetischen Feld zusammenfallen. Die Frage ist deshalb wichtig, weil man nur auf diese Weise sehen kann, was eine derartige Abbildung durch Elektronenstrahlen überhaupt zu leisten imstande ist, und weil sie ferner die Behandlung der Elektronenbahnen in einem vorgegebenen elektromagnetischen Feld auf die wohlausgebildeten Methoden der geometrischen Optik mit Hilfe des Eikonals zurückzuführen gestattet. Es zeigt sich, daß das elektromagnetische Feld, das wir uns durch skalares Potential φ und Vektorpotential $\mathfrak{A}$ gegeben denken, im optischen Sinne ein inhomogenes anisotropes Medium darstellt. Die Theorie dieser Medien ist aber im Anschluß an Carathéodory von Ph. Frank[2]) und M. Herzberger[3]) entwickelt worden. Es möge daher ein für allemal auf die in dieser Zeitschrift erschienene Arbeit von Ph. Frank[2]) verwiesen werden, wo man die im folgenden verwendeten Formeln

[1]) Siehe vor allem die grundlegende Arbeit von H. Busch, Ann. d. Phys. **81**, 974, 1926, und die hierauf gegründete Präzessionsmessung der spezifischen Ladung. F. Wolf, Ann. d. Phys. **83**, 849, 1927; M. Knoll u. E. Ruska, ZS. f. Phys. **78**, 318, 1932; E. Brüche u. N. Johannsen, Ann. d. Phys. **15**, 145, 1932; M. Knoll u E. Ruska, ebenda **12**, 607, 1932.

[2]) Ph. Frank, ZS. f. Phys. **80**, 4, 1932; zitiert als F.

[3]) M. Herzberger, Strahlenoptik. Berlin, Springer, 1931.

über den Zusammenhang von Wellen- und Strahlfortpflanzung hergeleitet findet. Um die Bildfehlertheorie der „elektronenoptischen" Instrumente zu entwickeln, hätte man die für isotrope Medien von Seidl und Schwarzschild entwickelte Bildfehlertheorie auch auf anisotrope Medien (wenigstens für den hier vorliegenden speziellen Fall) zu übertragen; dies soll in einer späteren Arbeit versucht werden.

1. Brechungsexponent des elektromagnetischen Feldes. Ist φ das skalare, $\mathfrak{A}$ das Vektorpotential, aus denen man elektrische und magnetische Feldstärke $\mathfrak{E}$ bzw. $\mathfrak{H}$ nach den Formeln

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad}\varphi, \quad \mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{A} \tag{1}$$

berechnet, so ist bekanntlich die relativistische Bewegungsgleichung eines Elektrons nach H. A. Lorentz durch die Formel

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{mv}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = -e\operatorname{grad}\varphi + \frac{e}{c}(\mathfrak{v}\times\operatorname{rot}\mathfrak{A}) \tag{2}$$

gegeben. Multipliziert man beiderseits skalar mit $\mathfrak{v}\,\mathrm{d}t$ und integriert, so ergibt sich das Energieintegral

$$\frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} + e\varphi = E + mc^2. \tag{3}$$

E ist dabei eine Konstante, die dem klassischen Energiewert entspricht, wie man unmittelbar erkennt, wenn man (3) nach Potenzen von v/c entwickelt und die höheren Terme gegenüber der ersten Potenz als unendlich klein von höherer Ordnung betrachtet. Für die Größen $e\varphi$ und $\frac{e}{c}\mathfrak{A}$ wollen wir im folgenden immer zur Abkürzung U bzw. $\mathfrak{G}$ schreiben. Setzt man

$$L = mc^2\left(1-\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\right) - U + (\mathfrak{v}\,\mathfrak{G}), \tag{4}$$

so lassen sich bekanntlich die Gleichungen (2) auch in Form des Hamiltonschen Prinzips

$$\delta\int L\,\mathrm{d}t = 0 \tag{5}$$

schreiben. Man verifiziert sehr leicht, daß die Euler-Lagrangeschen Differentialgleichungen des obigen Variationsprinzips, also

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial\dot{x}} - \frac{\partial L}{\partial x} = 0, \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial\dot{y}} - \frac{\partial L}{\partial y} = 0, \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial\dot{z}} - \frac{\partial L}{\partial z} = 0, \tag{6}$$

mit den Gleichungen (2) übereinstimmen.

Um zum Fermatschen Prinzip überzugehen, haben wir das Variationsprinzip (5), in das auch der Zeitverlauf der Bewegung eingeht, so umzuformen, daß es nur die geometrische Gestalt der Bahnkurven enthält. Diese Elimination der Zeit wird durch die Existenz des Energieintegrals (3) ermöglicht. Hieraus folgt nämlich

$$m c^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\right) = (E - U) \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}},$$

also für L

$$L = (E - U) \left(1 + \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\right) + (\mathfrak{v}\,\mathfrak{G}) - E, \tag{7}$$

wenn man gleichzeitig E hinzufügt und abzählt und den so entstehenden gemeinsamen Faktor $E - U$ heraushebt. Aus (3) folgt

$$1 + \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{E + 2 m c^2 - U}{E + m c^2 - U} \tag{8}$$

und ferner

$$\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} = c \frac{\sqrt{(E + 2 m c^2 - U)(E - U)}}{E + m c^2 - U}. \tag{9}$$

So ergibt sich schließlich, wenn wir unter $\bar{\mathfrak{s}}$ den Einheitsvektor in der Richtung der Bahntangente verstehen, wegen $\mathfrak{v}\,\mathrm{d}t = \bar{\mathfrak{s}}\,\mathrm{d}s$ auf Grund der Gleichungen (7), (8), (9)

$$L\,\mathrm{d}t = \left[\frac{1}{c} \sqrt{(E - U)(E + 2 m c^2 - U)} + (\bar{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{G})\right] \mathrm{d}s - E\,\mathrm{d}t. \tag{10}$$

Setzen wir also

$$\mu(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}) = \frac{1}{c} \sqrt{(E - U)(E + 2 m c^2 - U)} + (\bar{\mathfrak{s}}\,\mathfrak{G}), \tag{11}$$

so wird (5) gleichbedeutend mit

$$\delta \int \mu\,\mathrm{d}s = 0, \tag{12}$$

da ja t in (5) an den Grenzen nicht variiert wird und somit $\delta \int E\,\mathrm{d}t = 0$ ist. Es besteht also folgender Sachverhalt: Definiert man im Felde U und $\mathfrak{G}$ einen Brechungsexponenten $\mu(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}})$ nach (11), so sind die Bahnkurven der Elektronen durch (12) bestimmt, entsprechen also den Strahlen, die auf Grund des Fermatschen Prinzips (12) berechnet werden. Aus (11) ersehen wir, daß der Brechungsexponent $\mu(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}})$ sowohl vom Orte $\mathfrak{r}$, wie auch von der Richtung $\bar{\mathfrak{s}}$ abhängig ist. Wir haben es also mit einem inhomogenen anisotropen Medium zu tun und die Anisotropie ist allein durch das

Magnetfeld bedingt. Den isotropen, vom elektrischen Feld herrührenden Teil von μ wollen wir im weiteren zur Abkürzung mit μ_0 bezeichnen, setzen also

$$\mu_0(\mathfrak{r}) = \frac{1}{c}\sqrt{(E-U)(E+2mc^2-U)}. \tag{13}$$

Ist umgekehrt der isotrope Brechungsexponent μ_0 vorgegeben, so bestimmt sich das ihm in bezug auf den Strahlengang äquivalente skalare Potential U aus

$$U = E + mc^2 - c\sqrt{mc^2 + \mu_0^2(\mathfrak{r})}. \tag{14}$$

2. Das Eikonal der optischen Abbildung. Um den Zusammenhang zwischen „Lichtstrahlen" und „Wellenflächen" in unserem optischen Medium

$$\mu(\mathfrak{r}\bar{\mathfrak{s}}) = \mu_0 + (\bar{\mathfrak{s}}\mathfrak{G}) \tag{15}$$

zu finden, bestimmen wir zuerst den zum Strahlvektor $\bar{\mathfrak{s}}$ „zugeordneten" Vektor $\mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}})$, der durch die allgemeine Formel[1])

$$\mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}) = \mu\bar{\mathfrak{s}} - \nabla\mu - \bar{\mathfrak{s}}(\bar{\mathfrak{s}}\nabla\mu) \tag{16}$$

definiert ist. ∇ ist hierbei auf die Komponenten ξ, η, ζ von $\bar{\mathfrak{s}}$ in μ zu erstrecken. In unserem Falle erhalten wir

$$\mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}) = \mu_0\bar{\mathfrak{s}} + \mathfrak{G}. \tag{17}$$

Mit Hilfe von $\mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}})$ läßt sich die Aussage (12) des Fermatschen Prinzips in eine besonders einfache Gestalt bringen. Die zu (12) gehörigen Euler-Lagrangeschen Gleichungen lassen sich nämlich für eine Schar von Lichtstrahlen $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$ in der Gestalt[2])

$$\operatorname{rot}\mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}) \times \bar{\mathfrak{s}} = 0 \tag{18}$$

schreiben. Die Gleichung (18) ist erfüllt, wenn für eine Schar von Richtungsvektoren $\bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r})$, $\operatorname{rot}\mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}})$ verschwindet, also $\mathfrak{p} = \operatorname{grad} S$ ist. $\mathfrak{p}(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}(\mathfrak{r}))$ ist also Normalvektor einer Schar von Flächen $S = \text{const}$. Wir schreiben in diesem Falle für $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{n}$ und setzen also

$$\mathfrak{n} = \operatorname{grad} S. \tag{19}$$

Die Flächen $S = \text{const}$ sind die „Wellenflächen". Ist $\bar{\mathfrak{n}}$ der Einheitsvektor in der Richtung der Wellennormalen, so ist die Wellengeschwindigkeit ω durch die Formel

$$\mathfrak{n} = \frac{c}{\omega}\bar{\mathfrak{n}} \tag{20}$$

---

[1]) Vgl. F, Gleichung (16).
[2]) Siehe F, Gleichung (33).

definiert. Der Zusammenhang zwischen Strahlvektor, Wellennormale und Wellengeschwindigkeit ist nach (17), (19), (18) gegeben durch den Ausdruck

$$\bar{\mathfrak{s}} = \frac{1}{\mu_0}\left(\frac{c}{\omega}\,\bar{\mathfrak{n}} - \mathfrak{G}\right). \tag{21}$$

Der Betrag von ω läßt sich hieraus aus der Bedingung dafür, daß $\bar{\mathfrak{s}}$ Einheitsvektor ist, berechnen. Es ergibt sich durch Quadrieren der Gleichung (21) und Auflösen der quadratischen Gleichung für c/ω mit Rücksicht darauf, daß c/ω für $\mathfrak{G} = 0$ eine positive Größe sein muß,

$$\frac{c}{\omega} = (\mathfrak{G}\,\bar{\mathfrak{n}}) + \sqrt{(\mathfrak{G}\,\bar{\mathfrak{n}})^2 - \mathfrak{G}^2 + \mu_0^2}. \tag{22}$$

Diese Gleichung gestattet die Wellengeschwindigkeit als Funktion des Ortes und der Wellennormalen zu berechnen. Ist $\mathfrak{G} = 0$, erhält man für den klassischen Fall die bekannte Gleichung

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{2m\,(E - U)}}. \tag{23}$$

Setzen wir in

$$(\mathfrak{G} - \mathfrak{n})^2 = \mu_0^2$$

für $\mathfrak{n}$ seinen Wert aus (19) ein, so ergibt sich zur Bestimmung der Wellenflächen S die partielle Differentialgleichung erster Ordnung

$$(\mathfrak{G} - \operatorname{grad} S)^2 = \mu_0^2, \tag{24}$$

oder ausgeschrieben

$$\left(G_x - \frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(G_y - \frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(G_z - \frac{\partial S}{\partial z}\right)^2 = \frac{1}{c^2}(E - U)(E + 2mc^2 - U), \tag{25}$$

dies ist die *Eikonalgleichung* unseres optischen Problems.

Ist $S\,(x, y, z, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ ein vollständiges Integral von (25), so bestimmen sich daraus bekanntlich die Elektronenstrahlen aus den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{n} &= \operatorname{grad} S, \\ \beta_1 = -\frac{\partial S}{\partial \alpha_1},\quad \beta_2 &= -\frac{\partial S}{\partial \alpha_2},\quad \beta_3 = -\frac{\partial S}{\partial \alpha_3}, \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

in denen die β drei willkürliche Konstanten bedeuten. Die physikalische Bedeutung von S folgt sehr leicht daraus, wenn wir $S\,(P)$ in der Form $S\,(P) - S\,(P_0) = \int_{P_0}^{P} \operatorname{grad} S\,\mathrm{d}\mathfrak{s}$ schreiben und die wegen (16) bzw. (15) und (17) allgemein gültige Beziehung

$$\mu = \mathfrak{n}\bar{\mathfrak{s}} \tag{27}$$

beachten. Wegen (19) ergibt sich somit $S(P) - S(P_0) = \int_{P_0}^{P} (\mathfrak{n}\bar{\mathfrak{s}})\,\mathrm{d}s$ und wir erhalten für S wegen (27) die Formel

$$S(P) - S(P_0) = \int_{P_0}^{P} \mu\,\mathrm{d}s. \tag{28}$$

3. Der Lamorsche Satz. Da die Gleichung (19) auf sehr einfache Weise das Lamorsche Theorem über die Bewegung des Elektrons im homogenen Magnetfeld liefert, sei es erlaubt, diesen allbekannten Satz hier in relativistischer Verallgemeinerung darzustellen.

Führen wir in $\mu_0 = 1/c\,\sqrt{E\,(E + 2\,mc^2)}$ für E seinen Wert aus (3) ein, so ergibt sich

$$\mu_0 = \frac{m\,v}{\sqrt{1 - \dfrac{v^2}{c^2}}}. \tag{29}$$

Setzen wir zur Abkürzung $m_r = \dfrac{m}{\sqrt{1 - \dfrac{v^2}{c^2}}}$, so können wir die Gleichung (19) in der Form schreiben

$$m_r\,\mathfrak{v} - \mathfrak{G} = \operatorname{grad} S; \tag{30}$$

nimmt man hiervon beiderseits den Rotor, so erhält man

$$\operatorname{rot}\mathfrak{v} = \frac{e}{m_r}\,\mathfrak{H}. \tag{31}$$

Die Wirbel von $\mathfrak{v}$ sind also konstant und haben die Richtung von $\mathfrak{H}$. Wenn wir für $\operatorname{rot}\mathfrak{v}$ in bekannter Weise die doppelte Winkelgeschwindigkeit $\operatorname{rot}\mathfrak{v} = 2\,\mathfrak{u}$ einführen, wird Gleichung (31) zu

$$\mathfrak{u} = \frac{e}{2\,m_r}\,\mathfrak{H}. \tag{32}$$

Diese Gleichung besagt, daß die Richtung des Magnetfeldes die Richtung der Rotationsachse ist, um die das Elektron mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit ω

$$\omega = \frac{\eta}{2\,c} H \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \tag{33}$$

rotiert. Wenn mit H der Betrag von $\mathfrak{H}$ bezeichnet wird, gemessen im elektrostatischen Maßsystem, und mit η die spezifische Ladung e/m.

4. Das Brechungsgesetz für Elektronenstrahlen an der Grenzfläche zweier elektromagnetischer Felder. An irgendeiner Trennungsfläche möge sowohl

das skalare wie das Vektorpotential eine Unstetigkeitsstelle aufweisen. Wir haben es also mit zwei optischen Medien zu tun, die durch eine Unstetigkeitsstelle des Brechungsexponenten getrennt sind. Die Tatsache, daß rot $\mathfrak{n}$ für unsere Elektronenstrahlen im ganzen Raume verschwindet, drückt sich dann für die Trennungsfläche in der Gestalt[1])

$$(\mathfrak{n}_2 - \mathfrak{n}_1, \bar{\mathfrak{t}}) = 0 \tag{34}$$

aus, wo $\bar{\mathfrak{t}}$ ein beliebiger zur Trennungsfläche tangentialer Einheitsvektor ist und $\mathfrak{n}_1$ bzw. $\mathfrak{n}_2$ die Normalvektoren in beiden Gebieten bezeichnen. Sind $\bar{\mathfrak{s}}_1$ bzw. $\bar{\mathfrak{s}}_2$ die Strahlrichtungen, $\mathfrak{G}_1$, $\mathfrak{G}_2$ die Vektorpotentiale und schließlich U_1, U_2 die skalaren Potentiale in den beiden Gebieten, so ergibt (34), wenn wir wieder zur Abkürzung

$$\left.\begin{aligned} \nu_1 &= \frac{1}{c}\sqrt{(E_1 - U_1)(E_1 + 2mc^2 - U_1)}, \\ \nu_2 &= \frac{1}{c}\sqrt{(E_2 - U_2)(E_2 + 2mc^2 - U_2)} \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

schreiben, wegen (17) ($\mathfrak{p} = \mathfrak{n}$)

$$\mathfrak{n}_1 = \nu_1 \bar{\mathfrak{s}}_1 + \mathfrak{G}_1, \quad \mathfrak{n}_2 = \nu_2 \bar{\mathfrak{s}}_2 + \mathfrak{G}_2, \tag{36}$$

$$\nu_1 (\bar{\mathfrak{s}}_1 \bar{\mathfrak{t}}) - \nu_2 (\bar{\mathfrak{s}}_2 \bar{\mathfrak{t}}) = (\mathfrak{G}_2 \bar{\mathfrak{t}}) - (\mathfrak{G}_1 \bar{\mathfrak{t}}), \tag{37}$$

oder wenn wir den Winkel zwischen Strahl und Tangentialfläche mit φ, den Winkel zwischen der Richtung des Vektorpotentials und der Trennungsfläche mit α, und mit G den absoluten Wert von $\mathfrak{G}$ bezeichnen:

$$\nu_1 \cos \varphi_1 - \nu_2 \cos \varphi_2 = G_2 \cos \alpha_2 - G_1 \cos \alpha_1. \tag{38}$$

Aus dieser Gleichung läßt sich die Richtung des gebrochenen Strahles (φ_2) bei vorgegebener Richtung des einfallenden Strahles berechnen. Da die rechte Seite von (37) mit der Tangentialkomponente des Rotors von $\mathfrak{G}$ identisch ist, so können wir, wenn wir mit H_t die Komponente von $\mathfrak{H}$ in irgendeiner Richtung der Trennungsfläche bezeichnen, (38) auch in der Gestalt schreiben:

$$\nu_1 \cos \varphi_1 - \nu_2 \cos \varphi_2 = \frac{e}{c} H_t. \tag{39}$$

Dabei ist, um es noch einmal hervorzuheben, H_t die magnetische Feldstärke in irgendeiner Richtung in der Trennungsfläche und φ_1 und φ_2 sind die Winkel der Elektronenstrahlen in jedem Gebiet mit dieser willkürlich gewählten Richtung.

---

[1]) F, Gleichung (53), M. Herzberger, l. c. S. 10.

Betrachten wir noch zwei wichtige Spezialfälle. Der erste sei der eines rein elektrischen Feldes mit einer Unstetigkeitsfläche des Potentials. Wir erhalten aus (38)

$$\frac{\cos\varphi_1}{\cos\varphi_2} = \frac{v_2}{v_1} = \sqrt{\frac{(E_2 - U_2)(E_2 + 2mc^2 - U_2)}{(E_1 - U_1)(E_1 + 2mc^2 - U_1)}}. \tag{40}$$

Statt des Winkels φ zwischen Strahl und Trennungsfläche wollen wir lieber den Winkel ψ zwischen Strahl und Einfallslot einführen. Ferner sei $U_1 = U_2 = 0$, und nur in der Trennungsfläche möge sich ein Potentialsprung der Größe ΔU befinden. Man kann sich bekanntlich diesen Fall dadurch realisiert denken, daß man die Trennungsfläche durch zwei parallele Metallnetze mit einer bestimmten Potentialdifferenz ΔU darstellt. Es ist dann $E_2 = E_1 + \Delta U$ und aus (40) wird

$$\frac{\sin\psi_1}{\sin\psi_2} = \sqrt{\left(1 + \frac{\Delta U}{E_1}\right)\left(1 + \frac{\Delta U}{E_1 + 2mc^2}\right)}; \tag{41}$$

führen wir die Röhrenspannung der Betriebsröhre $E_1 = eV_0$ und $\Delta U = eV$, die Spannung zwischen den beiden Netzflächen ein, so ergibt sich

$$\frac{\sin\psi_1}{\sin\psi_2} = \sqrt{\left(1 + \frac{V}{V_0}\right)\left(1 + \frac{\eta V}{\eta V_0 + 2c^2}\right)}. \tag{42}$$

Wir sehen, daß bei Berücksichtigung der Relativitätskorrekturen die Ablenkung der Elektronenstrahlen auch von ihrer spezifischen Ladung η abhängt, zum Unterschied von der bekannten klassischen Formel, die sich aus (42) durch Weglassen des zweiten Faktors in der Klammer ergibt und die bei „Knoll und Ruska“[1]) in ihrer Bedeutung für die Elektronenoptik erschöpfend diskutiert wird.

Bevor wir eine weitere Anwendung des Brechungsgesetzes (37) besprechen, wollen wir noch etwas auf den von Busch[2]) behandelten Fall eines axialsymmetrischen Feldes eingehen. Die Z-Achse sei die Symmetrieachse des Feldes. Führen wir Zylinderkoordinaten in unsere Gleichungen ein, so ist $G_r = G_z = 0$, $G_\varphi = eA(r, z)$ und U wird eine Funktion von r und z allein. Die Eikonalgleichung (24) schreibt sich dann wegen

$$\operatorname{grad}\left\{\frac{\partial}{\partial r}, \quad \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\varphi}, \quad \frac{\partial}{\partial z}\right.$$

in der Form

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \left(eA + \frac{1}{r}\frac{\partial S}{\partial\varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2 = \mu_0^2. \tag{43}$$

---

[1]) M. Knoll u. E. Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 650, 1932.
[2]) H. Busch, ebenda **81**, 974, 1926.

Da die Variable φ zyklisch ist, hat man für S den Ansatz

$$S = \alpha\varphi + E(rz), \tag{44}$$

in dem α eine willkürliche Integrationskonstante bedeutet.

Wenn wir das magnetische Eigenfeld der Elektronen vernachlässigen, also annehmen, daß $\operatorname{rot}\mathfrak{H} = 0$ ist, muß $\mathfrak{G}$ der Bedingung

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{G} = 0 \tag{45}$$

genügen. Dies ergibt für das vorliegende zylindersymmetrische Problem

$$\frac{1}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial(rA)}{\partial r}\right) + \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} = 0. \tag{46}$$

Hieraus folgt für A sehr einfach die Entwicklung[1])

$$A = \frac{r}{2}\mathfrak{H}_z(z) - \frac{r^3}{2^2\cdot 4}\mathfrak{H}_z^{(\mathrm{II})}(z) + \frac{r^5}{2^2\cdot 4^2\cdot 6}\mathfrak{H}_z^{(\mathrm{IV})}(z) + \cdots, \tag{47}$$

wo $\mathfrak{H}_z(z)$ die willkürlich vorgegebene z-Komponente der magnetischen Feldstärke längs der Rotationsachse ist. Vom elektrischen Feld wollen wir hier absehen, also ein reines Magnetfeld den Betrachtungen zugrunde legen. In einer späteren Arbeit wollen wir auf die Berechnung des elektrischen Potentials bei Berücksichtigung der Raumladung, also des elektrischen Eigenfeldes der Elektronen zurückkommen. Hier möge von diesen Einflüssen, die eigentlich immer vorhanden sind und sich auch in den experimentellen Arbeiten zeigen, abgesehen werden. Eine Lösung von (46) für A [etwa (47)] unter bestimmt vorgegebenen Randbedingungen haben wir uns also in (43) eingesetzt zu denken und damit die partielle Differentialgleichung (43) zu lösen. Wir wollen hier im besonderen als eine Anfangsbedingung für S $\alpha = 0$ annehmen. Die Eikonalgleichung lautet dann

$$\left(\frac{\partial E}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial z}\right)^2 = \mu_0^2 - e^2A^2 \tag{48}$$

und die Strahlrichtung

$$\bar{s}_r = \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}s},\quad \bar{s}_\varphi = \frac{r\,\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}s},\quad \bar{s}_z = \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}s} \tag{49}$$

bestimmt sich dann hieraus nach der Gleichung (17) wegen $G_r = G_z = 0$, $G_\varphi = eA$ zu:

$$\mu_0\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}s} = \frac{\partial E}{\partial r},\quad \mu_0\frac{r\,\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}s} = -eA,\quad \mu_0\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}s} = \frac{\partial E}{\partial z}. \tag{50}$$

---

[1]) Siehe H. Busch, l. c.

Die zweite der Gleichungen (50) wollen wir nun in Verbindung mit dem Brechungsgesetz (37) und dem Ausdruck (47) für A dazu benutzen, um die allgemeine Abbildungsgleichung für achsennahe Strahlen im axialsymmetrischen Feld zu berechnen. Die Achsennähe der Elektronenstrahlen drückt sich in der Rechnung darin aus, daß alle höheren Potenzen von r gegenüber der ersten systematisch vernachlässigt werden. Das Gebiet zwischen den beiden Ebenen LL' (s. Fig. 1) wollen wir als den Wirkungs-

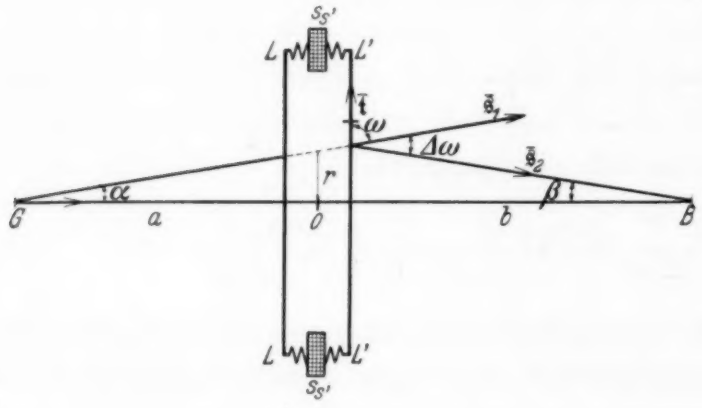


Fig. 1.

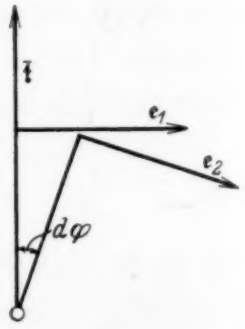


Fig. 2.

bereich unseres zentralsymmetrischen Feldes ansehen. Wir können es uns durch eine kurze Spule ss' erzeugt denken. Außerhalb L und L' möge das Feld praktisch Null sein, so daß wir hier den Strahlenverlauf als geradlinig betrachten können. Mit a möge die „Gegenstandsweite", mit b die „Bildweite" bezeichnet werden. Ist $\Delta\omega$ der „Ablenkungswinkel", also der Winkel zwischen $\bar{\mathfrak{s}}_2$ und $\bar{\mathfrak{s}}_1$, so gilt

$$\alpha + \beta = \Delta\omega \quad \text{mit} \quad \alpha = \operatorname{arctg}\frac{r}{a}, \qquad \beta = \operatorname{arctg}\frac{r}{b}$$

oder, da wir nur mit Gliedern von erster Ordnung in r rechnen,

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{\Delta\omega}{r}. \tag{51}$$

Da wegen $U = 0\,\mu_0$ eine Konstante ist, können wir das Brechungsgesetz (37) für eine unendlich dünne Schicht zwischen L und L', wenn wir $\bar{\mathfrak{s}}_2\bar{\mathfrak{t}} - \bar{\mathfrak{s}}_1\bar{\mathfrak{t}}$ mit $\mathrm{d}\,(\bar{\mathfrak{s}}\bar{\mathfrak{t}})$ und $\mathfrak{G}_2\bar{\mathfrak{t}} - \mathfrak{G}_1\bar{\mathfrak{t}}$ mit $\mathrm{d}\,(\mathfrak{G}\bar{\mathfrak{t}})$ bezeichnen, schreiben:

$$\mu_0\,\mathrm{d}\,(\bar{\mathfrak{s}}\bar{\mathfrak{t}}) + \mathrm{d}\,(\mathfrak{G}\bar{\mathfrak{t}}) = 0. \tag{52}$$

Nun ist $\mathrm{d}\,(\bar{\mathfrak{s}}\bar{\mathfrak{t}}) = \mathrm{d}\cos\omega = -\sin\omega\,\mathrm{d}\,\omega = -\cos\alpha\,\mathrm{d}\,\omega = -\mathrm{d}\,\omega$

$$\mathrm{d}\,(\bar{\mathfrak{s}}\bar{\mathfrak{t}}) = -\mathrm{d}\omega. \tag{53}$$

Ist $\bar{\mathfrak{e}}$ der Einheitsvektor in Richtung von $\mathfrak{G}$, also der Vektor senkrecht auf r und z, so gilt nach (47) $\mathfrak{G} = \frac{e}{2} r \mathfrak{H}_z \cdot \bar{\mathfrak{e}}$. Da wir innerhalb L und L' r als konstant betrachten können, folgt hieraus $\mathrm{d}(\mathfrak{G}\bar{\mathfrak{t}}) = \frac{e}{2} r \mathfrak{H}_z \mathrm{d}(\bar{\mathfrak{e}}\bar{\mathfrak{t}})$. Fig. 2 zeigt, daß $\mathrm{d}(\bar{\mathfrak{e}}\bar{\mathfrak{t}}) = \cos(\pi/2 + \mathrm{d}\varphi) = -\mathrm{d}\varphi$ ist, so daß

$$\mathrm{d}(\mathfrak{G}\bar{\mathfrak{t}}) = -\frac{e}{2} r \mathfrak{H}_z \mathrm{d}\varphi \tag{54}$$

gilt. Aus (52) folgt die Ablenkung innerhalb einer unendlich dünnen Schicht zu

$$\mathrm{d}\omega = -\frac{e}{2\mu_0} r \mathfrak{H}_z(z) \mathrm{d}\varphi. \tag{55}$$

Setzt man hierin noch die zweite Gleichung (50), also gemäß (47) $-\mathrm{d}\varphi = \frac{e}{2\mu_0} \mathfrak{H}_z(z) \mathrm{d}s$ ein und berücksichtigt, daß innerhalb LL' r konstant, also aus $\mathrm{d}s^2 = \mathrm{d}r^2 + r^2 \mathrm{d}\varphi^2 + \mathrm{d}z^2$ wegen $\mathrm{d}r^2 = r^2 = 0$ $\mathrm{d}s = \mathrm{d}z$ folgt, so erhält man schließlich für die gesamte Ablenkung $\Delta\omega$ innerhalb der magnetischen „Linse" LL'

$$\frac{\Delta\omega}{r} = \left(\frac{e}{2\mu_0}\right)^2 \int_{-d}^{+d} \mathfrak{H}_z^2(z) \mathrm{d}z. \tag{56}$$

Bezeichnen wir diese Konstante noch mit $1/f$, so lautet die gesuchte Abbildungsgleichung nach (52), (56)[1])

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f}. \tag{57}$$

Führt man an Stelle von μ_0 die durch Gleichung (29) gegebene Elektronengeschwindigkeit v ein, so erhält $1/f$ die Form

$$\frac{1}{f} = \frac{\eta^2}{4} \frac{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)}{v^2} \int_{-d}^{+d} \mathfrak{H}_z^2(z) \mathrm{d}z. \tag{58}$$

Setzt man dagegen in $\mu_0 = \frac{1}{c}\sqrt{E(E + 2mc^2)}$ für E die Betriebsspannung $E = eV$ ein, so ergibt sich wegen

$$\frac{\mu_0}{e} = \sqrt{\frac{2V}{\eta}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{\eta V}{c^2}\right)}$$

$$f = \frac{8V}{\eta}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{\eta V}{c^2}\right)\left[\int_{-d}^{+d} \mathfrak{H}_z^2 \mathrm{d}z\right]^{-1}. \tag{59}$$

[1]) Vgl. E. Ruska u. M. Knoll, ZS. f. techn. Phys. **12**, 389, 448, 1931; F. Ollendorf u. G. Wendt, ZS. f. Phys. **76**, 655, 1932.

Durch eine passende Abschirmung des Magnetfeldes mittels eines Eisenmantels wird man immer erreichen können, daß sich das Einflußgebiet einer kurzen Spule, die an der Achse das Magnetfeld $\mathfrak{H}_z(z)$ erzeugt, nur auf den Bereich von $-d$ bis $+d$ erstreckt. Dabei ist vorausgesetzt, daß sich die beiden Ebenen L und L' an den Stellen $-d$ und $+d$ befinden. Schirmt man das Feld nicht ab, wird sich seine Wirkung theoretisch auf beiden Seiten bis ins Unendliche erstrecken. Da aber $\mathfrak{H}_z^2(z)$ mit wachsendem z im allgemeinen sehr rasch (bei einer Spule z. B. wie $1/z^6$) abnimmt, kann man in (59) auch von $-\infty$ bis $+\infty$ integrieren, ohne dabei gegen die Annahme zu verstoßen, daß von G bis L und von L' bis B die Elektronenstrahlen praktisch geradlinig sind.

Denkt man sich das Magnetfeld von einer Spule der Länge $2l$, dem Radius a und mit dem Steigungswinkel ε der Spulenwindungen erzeugt, so ist $\mathfrak{H}_z(z)$, wenn z die Entfernung vom Mittelpunkt der Spule ist, und die Spule vom Strom J durchflossen ist, gegeben durch die Formel

$$\mathfrak{H}_z(z) = \frac{J}{a}\operatorname{cotg}\varepsilon\left[\frac{z+l}{\sqrt{a^2+(z+l)}} - \frac{z-l}{\sqrt{a^2+(z-l)^2}}\right]. \tag{60}$$

Einsetzen von (60) in (59) ermöglicht, mit Hilfe von elliptischen Integralen die Brennweite f in den Spulendimensionen a, ε und der Stromstärke J auszudrücken. Da aber die ganze Herleitung des Abbildungsgesetzes nur für eine kurze Spule Sinn hat, ist es zweckmäßiger, $\mathfrak{H}_z^2(z)$ nach Potenzen von l/a zu entwickeln und nur die Anfangsglieder dieser Reihe in (59) beizubehalten. Nimmt man außerdem an, daß die Spule sehr eng gewunden, also ε klein ist, so kann man, wenn n die Windungszahl, h die Schraubenhöhe bezeichnet, wegen $nh = n \cdot 2\pi a \cdot \operatorname{tg}\varepsilon = rl$ statt $\operatorname{cotg}\varepsilon/a$ auch $n\pi/e$ setzen und man erhält mit $z/a = x$, $l/a = \lambda$ für $\mathfrak{H}_z(z)$

$$\mathfrak{H}_z(z) = \frac{\pi n J}{e}\left[\frac{x+\lambda}{\sqrt{1+(x+\lambda)^2}} - \frac{x-\lambda}{\sqrt{1+(x-\lambda)^2}}\right]. \tag{61}$$

Die Entwicklung nach Potenzen von λ ergibt

$$\mathfrak{H}_z^2 = \frac{4\pi^2 n^2 J^2}{a^2}\left[\frac{1}{(1+x^2)^3} - \lambda^2\left(\frac{1}{(1+x^2)^3} - \frac{10\,x^2}{(1+x^2)^4} + \frac{10\,x^4}{(1+x^2)^5}\right)\right] \tag{62}$$

und Integration von (62) von $-\infty$ bis $+\infty$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{H}_z^2\,\mathrm{d}z = \frac{3\pi^3}{2}\,\frac{n^2 J^2}{a}\left[1 + \frac{3}{8}\left(\frac{l}{a}\right)^2\right],$$

so daß sich schließlich für die Brennweite f der Spule der folgende Ausdruck ergibt

$$f = \frac{16\,V}{\eta}\left(1 + \frac{1}{2}\,\frac{\eta V}{c^2}\right)\frac{a}{3\,\pi^3\,n^2\,J^2}\left[1 - \frac{3}{8}\left(\frac{l}{a}\right)^2\right]. \tag{63}$$

Da $\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{H}_z^2\,\mathrm{d}z$, wie aus (61) ersichtlich ist, eine gerade Funktion in l ist, würde das weitere Glied, das in (63) die endliche Spulenlänge berücksichtigt, von der Ordnung $(l/a)^4$ sein.

5. Der Abbesche Sinussatz für Elektronenstrahlen. Wir wissen nach Gleichung (28), daß jedes vollständige Integral der Eikonalgleichung (24), das von zwei Punkten $P_0 \equiv \mathfrak{r}^0$ und $P_1 \equiv \mathfrak{r}^1$ abhängt, den Wert des Integrals $\int_{P_0}^{P_1} \mu\,\mathrm{d}s$ darstellt, wobei die Integration über irgendeinen P_0 mit P_1 verbindenden, zu einem Wellenzug gehörigen Elektronenstrahl zu erstrecken ist. Wir wollen, um einen Namen hierfür zu haben, obiges Integral als „Elektronenweg" bezeichnen. Wir wissen ferner, daß sich die Wellennormale im Punkte $\mathfrak{r}^1$ aus $S(\mathfrak{r}^0, \mathfrak{r}^1)$ nach (26) zu

$$\mathfrak{n}_1 = \nabla\,\mathfrak{r}^1 S \tag{64}$$

berechnet. Man überlegt sich ebenso leicht, daß dann die Wellennormale im Punkte P_0 durch

$$\mathfrak{n}_0 = -\nabla\,\mathfrak{r}^0 S \tag{65}$$

gegeben ist, wobei unter $\nabla_{\mathfrak{r}}$ die Gradientoperation in bezug auf die Variable $\mathfrak{r}$ zu verstehen ist. Aus

$$\mathrm{d}S = \nabla_{\mathfrak{r}^1} S\,\mathrm{d}\mathfrak{r}^1 + \nabla_{\mathfrak{r}^0} S\,\mathrm{d}\mathfrak{r}^0 \tag{66}$$

folgt wegen (64) und (65)

$$\mathrm{d}S = \mathfrak{n}_1\,\mathrm{d}\mathfrak{r}^1 - \mathfrak{n}_0\,\mathrm{d}\mathfrak{r}^0. \tag{67}$$

Wir wollen nun die Bedingung[1]) dafür herleiten, daß ein Linienelement einer Kurve $\mathfrak{r}^0(u)$ durch eine ein- oder zweidimensionale Strahlenmannigfaltigkeit scharf auf ein Linienelement einer zweiten Kurve $\mathfrak{r}^1(u)$ abgebildet werde. Der Elektronenweg S zwischen Objekt und Bildkurve ist dann auf allen abbildenden Strahlen eine Funktion von u allein. Wenn wir für $\frac{\partial s}{\partial u} = S_u$

$$\frac{\partial \mathfrak{r}^1}{\partial u} = \mathfrak{r}^1_u, \quad \frac{\partial \mathfrak{r}^0}{\partial u} = \mathfrak{r}^0_u$$

[1]) Vgl. hierzu M. Herzberger, l. c. S 18.

schreiben, folgt somit aus (67)

$$\mathfrak{n}_1 \mathfrak{r}_u^1 - \mathfrak{n}_0 \mathfrak{r}_u^0 = S_u. \tag{68}$$

$\mathfrak{n}_1$ und $\mathfrak{n}_0$ können hier alle Normalvektoren aller durch einen festen Objekt- und Bildpunkt gehenden Strahlen bedeuten. Statt u wollen wir als Parameter lieber die Bogenlänge σ_0 auf der Objektkurve einführen. Ist σ_1 die Bogenlänge der Bildkurve, so nennt man bekanntlich

$$\beta = \frac{\mathrm{d}\sigma_1}{\mathrm{d}\sigma_0} \tag{69}$$

das „Vergrößerungsverhältnis". Bezeichnet man noch die Einheitsvektoren längs der abgebildeten Linienelemente mit $\mathfrak{e}_1$ und $\mathfrak{e}_0$ und beachtet, daß für einen festen Objektpunkt $S_u \dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\mathfrak{s}}$ konstant ist, so erhält man aus (68):

$$\beta\,(\mathfrak{n}_1\,\mathfrak{e}_1) - (\mathfrak{n}_0\,\mathfrak{e}_0) = \text{const}\left(= S_u \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\mathfrak{s}_0}\right). \tag{70}$$

Diese Bedingung ist nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend dafür, daß ein Linienelement in der Richtung $\mathfrak{e}_0$ auf ein Linienelement in der Richtung $\mathfrak{e}_1$ mit der Vergrößerung β scharf abgebildet werde. Existiert ein Strahl, auf dem sowohl Objekt wie auch Bildelement senkrecht stehen, so wird (70)

$$\beta\,(\mathfrak{n}_1\mathfrak{e}_1) = (\mathfrak{n}_0\mathfrak{e}_0). \tag{71}$$

Setzen wir hierin gemäß der allgemeinen Formel [siehe (35)]

$$\mathfrak{n} = \nu\bar{\mathfrak{s}} + \mathfrak{G} \tag{72}$$

seinen Wert ein, so ergibt sich, wenn wir noch den Winkel zwischen Strahl und Linienelement mit φ, den Winkel zwischen $\mathfrak{G}$ und Element mit α bezeichnen,

$$\beta\,(\nu_1 \cos\varphi_1 + G_1 \cos\alpha_1) = (\nu_0 \cos\varphi_0 + G_0 \cos\alpha_0). \tag{73}$$

Dies wäre die Verallgemeinerung des „Abbeschen Sinussatzes" für den Fall des elektromagnetischen Feldes.

Prag, Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität.

Über das Verhalten von Sperrschicht-Photozellen bei Belichtung mit Röntgenstrahlen.

Von **K. Scharf** und **O. Weinbaum** in Dresden.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 18. November 1932.)

Es werden zum erstenmal an Kupferoxydul- und Selen-Sperrschicht-Photozellen quantitative Messungen der bei Belichtung mit Röntgenstrahlen entstehenden photoelektromotorischen Kräfte in Abhängigkeit von Intensität und Frequenz der Röntgenstrahlen vorgenommen und hierbei auch an Selensperrschichtzellen Ermüdungserscheinungen festgestellt und untersucht.

Vor einiger Zeit haben B. Lange und P. Selényi[1]) kurz darüber berichtet, daß sie an Kupferoxydul- und Selensperrschicht-Photozellen bei Belichtung mit Röntgenstrahlen Photoströme in der Stärke von einigen Mikroampere beobachten konnten. Nach anderen Autoren[2]) war jedoch an Kupferoxydulhinterwandzellen keine besondere Wirkung der Röntgenstrahlen festzustellen, und auch die von uns vorgenommenen Versuche, an natürlichen Cupritkristallen sowie an Cu_2O-Gleichrichterplatten die Entstehung einer Photo-EMK galvanometrisch nachzuweisen, führten bei geringeren Röntgenstrahlintensitäten zu keinen positiven Ergebnissen. Wir wiederholten daher die Versuche unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie sie Lange und Selényi angegeben hatten, und konnten nun bei großen Röntgenstrahlintensitäten sowohl an Cu_2O- als auch an Selenzellen Photoströme nachweisen, deren Stärke aber um Größenordnungen kleiner war, als sie Lange und Selényi beobachtet hatten: In 12 cm Entfernung von der Cu-Antikathode einer Müllerschen Kreuzfokusröntgenröhre, die mit 40 kV und 12 mA betrieben wurde, betrug die Photostromstärke bei einem äußeren Widerstand von 300 Ohm an der von der Firma Tungsram, Budapest, hergestellten Cu_2O-Zelle (Lichtelement Type C) bei vollausgeleuchteter Zellenoberfläche (1,3 cm²) etwa $4 \cdot 10^{-8}$ Amp., an der Tungsram-Selenzelle (Lichtelement Type S) $3 \cdot 10^{-7}$ Amp. Größere Photostromstärken ergaben sich jedoch an der Cu_2O-Vorderwandzelle von Siemens ($7 \cdot 10^{-7}$ Amp. bei 2,8 cm² Oberfläche) und an der Selenzelle von L. Bergmann ($2 \cdot 10^{-6}$ Amp. bei 9 cm² Oberfläche). Die an diesen beiden letzteren Zellen bei Belichtung mit Röntgenstrahlen ent-

[1]) B. Lange u. P. Selényi, Naturwissensch. **19**, 639, 1931.

[2]) W. Schottky, Phys. ZS. **31**, 970, 1930. Nach dem Zeitpunkt der Veröffentlichung zu schließen, handelte es sich um Hinterwandzellen.

stehenden photoelektromotorischen Kräfte und Photoströme sollen im folgenden in Abhängigkeit von Intensität und Frequenz der einfallenden Röntgenstrahlen näher untersucht werden.

Versuchsanordnung (Fig. 1). Bei den quantitativen Messungen diente zur Belichtung mit Röntgenstrahlen eine technische Wolframglühkathodenröhre, die mit einer durch zwei Ventilröhren in Greinacher-Schaltung gleichgerichteten Hochspannung bis etwa 140 kV und einer Stromstärke von 3 mA dauernd belastet werden konnte. Die zu untersuchende Sperrschichtphotozelle Z befand sich in 60 cm Entfernung von der Antikathode. Die Zelle war gegen das sichtbare Licht der Glühkathode durch eine Pertinaxscheibe P geschützt, vor welcher sich eine beweglich verschließbare Bleiblende B befand.

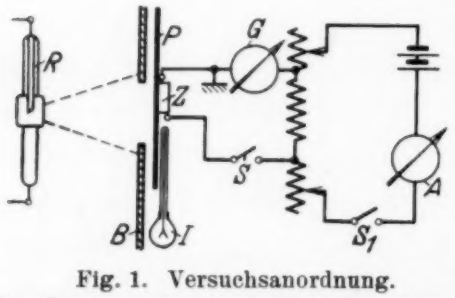


Fig. 1. Versuchsanordnung.
R = Röntgenröhre; P = Pertinaxscheibe; I = Wulf-Ionometer; A = Milliamperemeter; B = Bleiblende, Z = Sperrschichtzelle; G = Spiegelgalvanometer; S, S_1 = Schalter.

Die Zuleitungen der Photozelle waren gegen Röntgenstrahlen durch Bleiplatten und gegen elektrische Störungen durch Verlegung in geerdete Metallrohre sorgfältig geschützt[1]).

Die Photostromstärke wurde mit einem Siemens & Halske-Spiegelgalvanometer bestimmt, dessen Widerstand 300 Ohm und dessen Empfindlichkeit in 1 m Skalenabstand $9 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro Skalenteil betrug. Mit einer Kompensationsanordnung konnte die Photo-EMK als Leerlaufspannung bestimmt werden. Bei geschlossenem Schalter S_1 (Fig. 1) wurde die Kompensationsstromstärke bestimmt, während bei offenem Schalter die Ablesung der Photostromstärke am Galvanometer erfolgte. Der Kompensationswiderstand war sehr klein im Vergleich zum gesamten Widerstand des Zellenstromkreises, so daß die im folgenden angegebenen Photostromstärken für einen äußeren Widerstand von 300 Ohm gelten. Um Aufladungen durch die Röntgenbestrahlungen zu vermeiden, war der ganze Zellenstromkreis in der Nähe der vorderen, belichteten Zellenelektrode geerdet. Die Erdung erwies sich jedoch nicht als unbedingt notwendig.

---

[1]) Die durch elektrische Störungen von der Hochspannungsseite her bei abgeblendeten Röntgenstrahlen im Zellenstromkreis hervorgerufenen Ströme betrugen manchmal einige Mikroampere, wurden aber bei entsprechender Vorsicht vollständig zum Verschwinden gebracht. Die elektrischen Störungen wurden leicht erkannt, indem die Röntgenröhre eingeschaltet worden war, die Röntgenstrahlen aber durch die Bleiblende abgeschirmt wurden.

Unmittelbar neben der Photozelle befand sich zur Messung der Intensität der Röntgenstrahlen die Fingerhutkammer eines Wulf-Ionometers der Firma Koch & Sterzel, Dresden. Das Ionometer war für verschiedene Strahlenqualitäten in internationalen Röntgeneinheiten (r-Einheiten) pro Ablauf geeicht. Aus den gemessenen Ablaufzeiten ergab sich die sekundliche Dosis (Dosisleistung) in r/sec, die ein Maß für die Intensität der Strahlung darstellt. Die Bestimmung der Ionometerablaufzeiten erfolgte durch einen Beobachter gleichzeitig mit der Ablesung der erzeugten Photospannungen und -ströme durch den zweiten Beobachter, so daß Schwankungen der Röntgenstrahlenintensität weitgehend eliminiert werden konnten. Die Schwankungen der beobachteten Photospannungen und -stromstärken betrugen jedoch im Mittel einige Prozent, da sich alle momentanen Schwankungen der Röntgenstrahlenintensität in der Größe des Photoeffektes stärker auswirken als bei der ionometrischen Messung, welche eine über die Ablaufzeit des Ionometers integrierende Intensitätsmessung darstellt. Die Schwankungen in der Bestimmung der Photo-EMK und -Stromstärke rührten hauptsächlich von den Schwankungen der Röhrenspannungen und Stromstärke her, infolge der Spannungsschwankungen im Gleichrichternetz, an welches der Umformer der Hochspannungsanlage geschaltet war.

Die spektrale Abhängigkeit der Photoempfindlichkeit wurde mit gefilterter Strahlung untersucht. Die zur Erzeugung verschiedener Strahlenqualitäten nötigen Spannungen und Filter sind teils der Eichtabelle des Ionometers, teils einer Arbeit von H. Küstner[1]) entnommen worden. Auch die Zuordnung einer mittleren Wellenlänge λ zu den entsprechenden Halbwertschichten (HWS) der gefilterten Strahlungen erfolgte nach den Angaben von H. Küstner. In Tabelle 1 sind die verwendeten Filter, sowie die Halbwertschichten und mittleren Wellenlängen der gefilterten Strahlungen angegeben.

Tabelle 1.

Spannung in kV	Filter	HWS in mm Cu	Mittlere Wellenlänge in Å
80	ungefiltert	0,03	0,550
100	1 mm Al	0,09	0,375
100	2 mm Al	0,125	0,337
93	0,3 mm Cu	0,26	0,258
123	0,5 mm Cu	0,56	0,191
134	0,58 mm Cu	0,65	0,179
140	1 mm Cu + 1 mm Al	0,91	0,157

[1]) H. Küstner, ZS. f. Phys. **27**, 124, 1924.

Messungsergebnisse. 1. Cu_2O*-Vorderwandzelle von Siemens & Halske.* Die Abhängigkeit der Photo-EMK und Photostromstärke von der Intensität der einfallenden Röntgenstrahlen zeigt Fig. 2. Sowohl Stromstärke als Spannung sind der Röntgenstrahlenintensität proportional. Dieses Verhalten der Cu_2O-Zelle steht insofern in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei sichtbarem Licht, als auch dort bei sehr geringen Intensitäten, also sehr kleinen Photo-EMKen, Proportionalität zwischen Spannung und Beleuchtungsstärke besteht. Dies bedeutet, daß der Widerstand der Zelle, den man aus Leerlaufspannung und Photostromstärke berechnet, von der Beleuchtungsintensität unabhängig ist. Dies ist damit zu erklären, daß der innere lichtelektrische Effekt infolge der geringen Intensität der Röntgen-

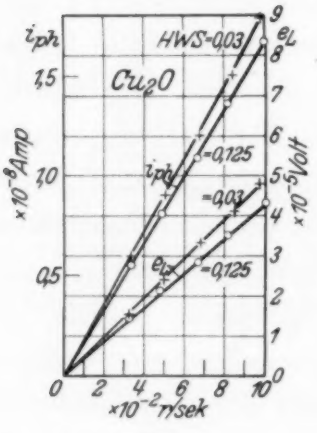


Fig. 2.
Photo-EMK und Photostromstärke der Cu_2O-Zelle von Siemens in Abhängigkeit von der Intensität der Röntgenstrahlen.

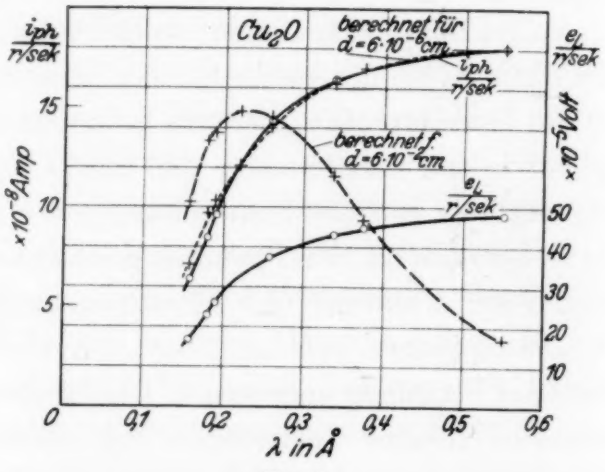


Fig. 3.
Photo-EMK und Photostromstärke der Cu_2O-Zelle, bezogen auf gleiche Dosisleistung in Abhängigkeit von der Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung.

strahlen sehr klein ist und auch bei Spannungen von der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-5} Volt, wie sie hier beobachtet wurden, keine Spannungsabhängigkeit des Sperrschichtwiderstandes vorhanden ist. Die Photo-EMK, die durch Röntgenstrahlen erzeugt wird, ist sehr klein und beträgt für die Strahlung von der Halbwertschicht 0,03 mm Cu etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Volt, bei einer Belichtung mit einer Intensität von 0,1 r/sec. Die Stromstärke betrug hierbei (bei einem äußeren Widerstand von 300 Ω) $1{,}8 \cdot 10^{-8}$ Amp.

In Fig. 2 ist auch die Intensitätsabhängigkeit von Strom und Spannung für zwei verschiedene Strahlenqualitäten (HWS = 0,03 und HWS = 0,125) eingezeichnet, und man erkennt, daß mit abnehmender Wellenlänge bei gleicher Intensität Strom und Spannung abnehmen. Fig. 3 zeigt die spektrale Abhängigkeit der Photo-EMK und Photostromstärke über einen größeren Wellenlängenbereich.

Photo-EMK und Photostromstärke, bezogen auf die gleiche Dosisleistung von 1 r/sec nehmen mit größer werdender Wellenlänge monoton zu.

Die Röntgeneinheit ist bekanntlich definiert als diejenige Röntgenstrahlenmenge, die in 1 ccm Luft unter bestimmten Bedingungen eine so große Leitfähigkeit erzeugt, daß die bei Sättigungsstrom gemessene Elektrizitätsmenge eine elektrostatische Einheit beträgt. Da die durch Bestrahlung in Luft erzeugte Ionisation proportional der absorbierten, und bei konstanter Strahlenqualität auch proportional der einfallenden Energie ist, so gibt die in r/sec gemessene Dosisleistung (Ionisationsstromstärke) ein Maß für die in 1 ccm Luft absorbierte Energie. Wäre die Photo-EMK bzw. der Photostrom, die durch die Ionisation in Cu_2O erzeugt werden, ebenfalls proportional der absorbierten Energie, so würde der Verlauf der Größe $\frac{i_{ph}}{\text{r/sec}}$ vor allem durch die Absorptionseigenschaften der Cu_2O-Zelle und der Luft bestimmt sein.

Um den Zusammenhang zwischen der Energie der Röntgenstrahlen und der erzeugten Photo-EMK feststellen zu können, muß man daher für verschiedene Strahlenqualitäten aus der r-Einheit die einfallende Strahlenintensität berechnen: Die in einer 1 cm dicken Luftschicht absorbierte Energie I_a errechnet sich aus der Schwächungsformel zu

$$I_a = I_0 (1 - e^{-\tau}) = I_0 \cdot \tau,$$

wenn man berücksichtigt, daß der Absorptionskoeffizient der Luft sehr klein ist und τ den Gesamtabsorptionskoeffizienten

$$\tau = \bar{\mu} + \sigma_e$$

bedeutet, der sich aus dem wahren Absorptionskoeffizienten $\bar{\mu}$ und dem nach Compton[1]) berechneten Streuabsorptionskoeffizienten σ_e zusammensetzt. Da der in r-Einheiten gemessene Ionisationsstrom der absorbierten Energie proportional ist, so gilt für die pro Sekunde und Quadratzentimeter einfallende Energie I_0

$$I_0 = C \cdot \frac{\text{r/sec}}{\tau} \text{ erg/sec cm}^2, \tag{1}$$

wobei C eine Konstante bedeutet, die nach Rump[2]) gleich ist

$$C = \frac{\varrho\, \varepsilon}{0{,}36},$$

[1]) A. H. Compton, Phys. Rev. (2) **21**, 483, 1923.
[2]) W. Rump, Ann. d. Phys. **43**, 254, 1927.

worin ϱ das spezifische Gewicht der Luft bei 0^0 und 760 mm Hg und ε die in Volt ausgedrückte Energiemenge zur Erzeugung eines Ionenpaares bedeutet, welche hier als unabhängig von der Wellenlänge angenommen wird. Ebenso kann auch die Absorption im Celluloidfenster der Zelle und in der äußerst dünnen (etwa bis 10 mμ dicken) aufgedampften Metallelektrode vernachlässigt werden. Die Kurven

$$i_{\mathrm{ph}} \cdot \frac{\tau}{\mathrm{r/sec}} = f(\lambda)$$

bzw.

$$e_l \cdot \frac{\tau}{\mathrm{r/sec}} = f(\lambda)$$

geben also die Abhängigkeit der auf gleiche einfallende Röntgenstrahlenenergie, in willkürlichen Einheiten gemessen, bezogenen Photo-EMK

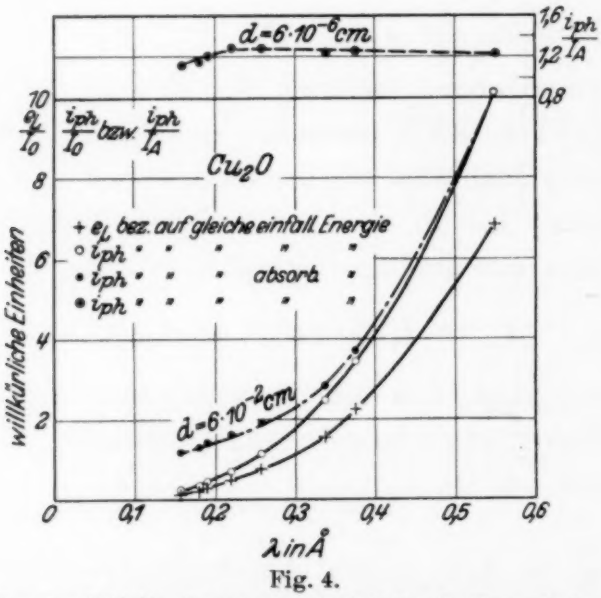


Fig. 4.

Photo-EMK der Cu_2O-Zelle, bezogen auf einfallende Energie in willkürlichen Einheiten (+) und Photostromstärke, bezogen auf einfallende (○), bzw. auf die in einer Schichtdicke $d = 6 \cdot 10^{-2}$ cm (●) und $d = 6 \cdot 10^{-6}$ cm (⊙) absorbierte Energie in willkürlichen Einheiten.

bzw. Photostromstärke von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen wieder (Fig. 4). Photo-EMK und Photostromstärke, bezogen auf einfallende Energie, wachsen mit zunehmender Wellenlänge, also mit zunehmender Absorption. Zur Berechnung der Absorption in Luft wurden die τ-Werte für Luft der Arbeit von Rump entnommen.

Die Ausbeute, bezogen auf absorbierte Energie in willkürlichen Einheiten, erhält man nach der Beziehung:

$$\frac{C \cdot i_{\mathrm{ph}}}{I_A} = \frac{i_{\mathrm{ph}}}{\mathrm{r/sec}} \cdot \frac{\tau_{\mathrm{Luft}}}{(1 - e^{-\tau d})_{Cu_2O}} \cdot \qquad (2)$$

Der Absorptionskoeffizient für Cu_2O wurde nach einer Formel von Glocker[1]) aus den Massenabsorptionskoeffizienten und den Gewichtsprozenten von Cu und O berechnet, wobei für die Berechnung der wahren Massenabsorptionskoeffizienten die von Allen[2]) gefundene Beziehung

$$\frac{\bar{\mu}}{\varrho} = 7{,}82 \cdot 10^{-3}\, \lambda^{2{,}92} \cdot Z^{2{,}92}$$

herangezogen wurde. Der Streuabsorptionskoeffizient wurde näherungsweise nach der Comptonschen Formel berechnet, besitzt aber nur geringen Einfluß.

Von großem Einfluß auf den Verlauf der Funktion in Gleichung (2) ist jedoch die Wahl der Schichtdicke. Berechnet man die in der ganzen Oxydulplatte von einer Schichtdicke von etwa $6 \cdot 10^{-2}$ cm absorbierte Energie, so zeigt die auf die Einheit der absorbierten Energie bezogene Photo-EMK ein starkes Absinken mit abnehmender Wellenlänge (Fig. 4). Nach neueren Arbeiten[3]) wird jedoch angenommen, daß die bei der Erzeugung einer Photo-EMK durch sichtbares Licht an der Siemens-Vorderwandzelle wirksame Schicht nur $6 \cdot 10^{-6}$ cm dick sein soll. Legt man diese Schichtdicke der Berechnung zugrunde, so erhält man nur eine ganz geringe Abhängigkeit der Ausbeute von der Wellenlänge. Photo-EMK und Photostrom sind in diesem Falle also angenähert proportional der absorbierten Energie, so daß die Kurven in Fig. 3 qualitativ wiedergegeben werden können durch die Beziehung

$$\frac{e_l}{\text{r/sec}} \text{ bzw. } \frac{i_{ph}}{\text{r/sec}} = C' \frac{(J_a)_{Cu_2O}}{(J_a)_{Luft}} = C' \frac{(1 - e^{-\tau d})_{Cu_2O}}{\tau_{Luft}} \sim C' \frac{(\tau d)_{Cu_2O}}{\tau_{Luft}}, \quad (3)$$

da d sehr klein ist. Wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, schmiegt sich die nach Gleichung (3) berechnete Kurve (punktiert) sehr gut der experimentell gefundenen an. Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß die Versuche nicht mit monochromatischer Strahlung durchgeführt wurden. Berechnet man jedoch Gleichung (3) für eine Schichtdicke von $6 \cdot 10^{-2}$ cm, so zeigt der Verlauf der strichlierten Kurve ein ausgeprägtes Maximum bei einer Wellenlänge von etwa 0,24 Å, stimmt also mit dem experimentell gefundenen Verlauf gar nicht überein.

H. Küstner (l. c.) hatte auch bereits seine Untersuchungen des Fürstenau-Intensimeters, welches auf dem inneren lichtelektrischen Effekt

---

[1]) R. Glocker, Phys. ZS. **19**, 66, 1918.
[2]) S. J. M. Allen, Phys. Rev. **24**, 1, 1924.
[3]) F. Waibel u. W. Schottky, Die Naturwissensch. **20**, 297, 1932.

des Selens beruht, in ganz ähnlicher Weise, wie es hier geschehen ist, diskutiert und hatte gezeigt, daß die Funktion

$$\frac{(1 - e^{-\tau d})_{\mathrm{Se}}}{(\tau d)_{\mathrm{Luft}}}$$

ebenfalls ein Maximum besitzt, das bei um so größeren Wellenlängen liegt, je geringer die absorbierende Schichtdicke des Selens ist.

Der experimentelle Befund macht es also wahrscheinlich, daß auch bei der Erzeugung einer Photo-EMK durch Röntgenstrahlen an der Siemens-Vorderwandzelle trotz des großen Durchdringungsvermögens der Röntgenstrahlen und der großen Energie der primär ausgelösten Elektronen nur eine ganz geringe Schichtdicke des Cu_2O wirksam ist, ebenso wie es auch für das sichtbare Licht angenommen wird[1]).

Eine einwandfreie Deutung der Ausbeutekurve wird allerdings erst möglich sein, wenn der Mechanismus der Entstehung der Photo-EMK an Halbleiterzellen klargestellt sein wird.

Man kann auch Zahlenwerte für die lichtelektrische Ausbeute erhalten, wenn man in die Konstante C der Gleichung (1) einen mittleren Wert von 30 Volt für ε einsetzt. Bei einer Röntgenintensität von 1 r/sec wird demnach in 1 ccm Luft rund $^1/_{10}$ r/sec verbraucht. Die in der Photozelle absorbierte Energie berechnet sich dann zu:

$$J_a = 0{,}1 \cdot F \cdot r \cdot \frac{(1 - e^{-\tau d})_{\mathrm{Cu_2O}}}{\tau_{\mathrm{Luft}}} \text{ erg/sec},$$

wobei F die belichtete Fläche der Halbleiterzelle in Quadratzentimeter bedeutet. Für eine Schichtdicke von $6 \cdot 10^{-2}$ cm ergibt sich auf diese Weise eine Stromausbeute für $\lambda = 0{,}550$ Å von 0,015 Coulomb/cal, das sind 78 Elektronen pro absorbiertem Lichtquant, welche mit abnehmender Wellenlänge abnimmt und für $\lambda = 0{,}157$ Å etwa 0,002 Coulomb/cal bzw. 35 Elektronen pro Lichtquant beträgt. Die Ausbeute wird viel größer bei Annahme einer Schichtdicke von $6 \cdot 10^{-6}$ cm. Die Ausbeute be-

---

[1]) Die dünne „wirksame" Schicht ist nicht im Sinne einer Sperrschicht aufzufassen, der man auch keinen definierten Absorptionskoeffizienten zuordnen könnte, sondern nach der Hypothese des Sperrschichtphotoeffekts als diejenige Kupferoxydulschicht, aus welcher die durch Ionisation der Röntgenstrahlen frei gewordenen Elektronen in die Sperrschicht gelangen, oder besser gesagt: als diejenige Schicht, in welcher alle für den Sperrschichtphotoeffekt verantwortlichen Elektronen frei werden, wenn man annimmt, daß der Photostrom der in dieser Schicht absorbierten Energie proportional ist. Nach der Erklärung durch den Kristallphotoeffekt würde diejenige Oxydulschicht die „wirksame" sein, in welcher ein innerer Photoeffekt der Röntgenstrahlen auftritt.

trägt dann 17,5 Coulomb/cal bzw. $0{,}93 \cdot 10^5$ Elektronen/Lichtquant für $\lambda = 0{,}476$ Å und 16,0 Coulomb/cal und $3 \cdot 10^5$ Elektronen/Lichtquant für $\lambda = 0{,}157$ Å. Das Quantenäquivalent ist hier, wie bei allen röntgenphotoelektischen Erscheinungen infolge der Sekundärionisation durch die primär ausgelösten Elektronen weit überschritten. Der energetische Nutzeffekt, das ist das Verhältnis der abgegebenen elektrischen Leistung zur absorbierten Strahlungsenergie, beträgt bei Annahme einer wirksamen Schichtdicke von $6 \cdot 10^{-6}$ cm etwa 1 bis $2\,^0/_{00}$ und ist für $d = 6 \cdot 10^{-2}$ cm etwa 1000mal kleiner.

Alle eingetragenen Messungen sind Mittelwerte aus mehreren Beobachtungen. Die Werte waren vollständig reproduzierbar, da die Cu_2O-Zelle

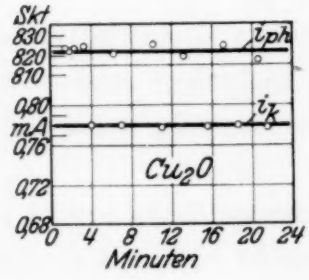


Fig. 5.

Photo-EMK und Photostrom der Cu_2O-Zelle von Siemens in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer.

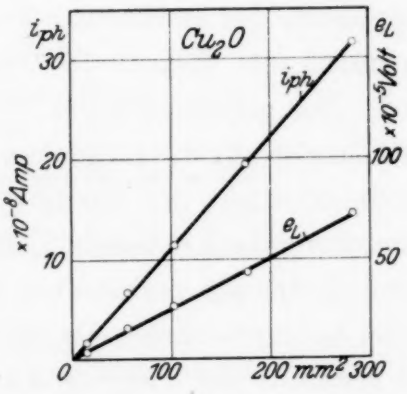


Fig. 6.

Röntgenphoto-EMK und Röntgenphotostromstärke an der Siemens Cu_2O-Zelle in Abhängigkeit von der belichteten Fläche.

keinerlei Ermüdung zeigte und auch kein Einfluß der Vorbelichtung oder eine Nachwirkung nach Aufhören der Belichtung vorhanden war. Wie Fig. 5 zeigt, waren Photospannung und Photostromstärke auch nach einer Beobachtungsdauer von $^1/_2$ Stunde innerhalb der Fehlergrenzen konstant geblieben. Nach Schließen der Blende ging das Galvanometer innerhalb seiner Schwingungsdauer trägheitslos auf den Wert Null zurück.

Alle Messungen waren bei voll ausgeleuchteter Zelle vorgenommen worden. Die Abhängigkeit der Photo-EMK und des Photostromes von der belichteten Fläche gibt Fig. 6 wieder. Sowohl Spannung wie Strom sind der belichteten Fläche proportional. Die Veränderung der belichteten Fläche erfolgte durch Vorsetzen kreisrunder Bleiblenden. Die Bestimmung der Größe des Lichtfleckes auf der Zelle erfolgte photographisch, indem nach jeder Messung ein Röntgenfilm auf die Zellenoberfläche aufgelegt wurde.

Die geringe Größe der Photo-EMK macht es auch verständlich, warum es nicht möglich war, einen Kristallphotoeffekt an natürlichen Cuprit-kristallen mit Sicherheit galvanometrisch festzustellen. Der Widerstand des uns zur Verfügung stehenden Kristalls betrug etwa $2 \cdot 10^7\ \Omega$. Bei der stärksten Röntgenstrahlenintensität, die uns zur Verfügung stand, betrug die Leerlaufspannung einer Siemens-Cu_2O-Zelle etwa 2 Millivolt. Nimmt man also an, daß ebenso wie im sichtbaren Gebiet die Photo-EMK an Einkristallen noch größer ist als an Sperrschichtphotozellen, so würde sich auch bei 0,01 Volt erst ein Photostrom von 10^{-9} Amp. ergeben, so daß wir mit unserer Anordnung uns an der Grenze der galvanometrischen Nachweisbarkeit des Kristallphotoeffektes mit Röntgenstrahlen befanden.

Es konnten auch tatsächlich etwa zwei Skalenteile Ausschlag am Galvanometer bei Belichtung des Kristalls beobachtet werden, was einer Stromstärke von etwa $2 \cdot 10^{-9}$ und einer Photo-EMK von 0,04 Volt entspricht. Der galvanometrisch beobachtete Effekt ist jedoch zu klein, um mit Rücksicht auf die möglichen Störungen etwas Quantitatives über den Kristallphotoeffekt der Röntgenstrahlen mit Sicherheit auszusagen. Die Untersuchung des Kristallphotoeffekts mit Röntgenstrahlen soll daher einem späteren Zeitpunkt vorbehalten bleiben.

Viel unempfindlicher als die Siemensvorderwandzelle erwies sich, wie schon erwähnt, die Tungsramoxydulzelle, sowohl hinsichtlich der Größe der Photospannung als auch der des Photostromes. Eine wichtige Beobachtung jedoch konnte an dieser Zelle sowie am Cupriteinkristall gemacht werden; die Richtung des Photostromes war die gleiche wie bei sichtbarem Licht, nämlich beim Einkristall und bei der Tungsramzelle, die eine Hinterwandzelle ist, strömten die Elektronen wie bei sichtbarem Licht in Richtung der Strahlung (Hinterwandeffekt), bei der Siemenszelle und den im folgenden zu besprechenden Selenzellen entgegen der Bestrahlungsrichtung (Vorderwandeffekt).

2. Selenzelle von L. Bergmann. Im Gegensatz zu den Cu_2O-Zellen zeigt die Selensperrschichtphotozelle bei Belichtung mit Röntgenstrahlen merkbare Ermüdungserscheinungen, wie sie vom inneren lichtelektrischen Effekt her bekannt sind. Die an einer Bergmann-Selenzelle bei Belichtung mit großen Röntgenstrahlintensitäten gemessene Photo-EMK und Photostromstärke nehmen, wie aus Fig. 7 ersichtlich ist, zu Beginn der Belichtung beträchtlich ab, um nach längerer Belichtungsdauer einen annähernd konstanten Wert zu erreichen.

Die Photostromstärke sinkt während einer Belichtungsdauer von 30 Minuten etwa um 25% des Einsatzwertes auf einen konstanten Wert,

während die Leerlaufspannung auch noch nach 30 Minuten Belichtung weiter absinkt. Der Widerstand R der Zelle, den man aus Leerlaufspannung und Photostromstärke berechnet, zeigt ein Absinken während der Belichtung. Die Photo-EMK nimmt also mit abnehmendem Widerstand der Zelle ab.

Strom- und Spannungsabnahme sind von der Größe des Photoeffektes und damit von der Intensität der einfallenden Strahlung abhängig. In

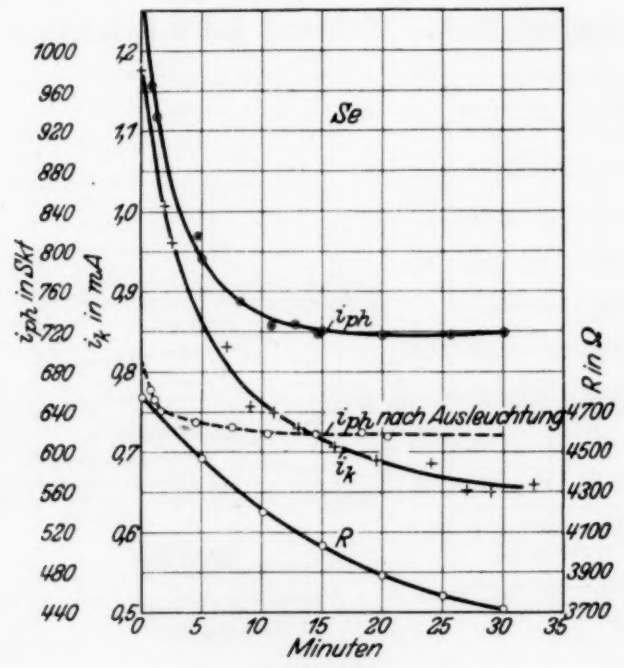


Fig. 7.

Änderung der Photo-EMK, der Photostromstärke und des Zellenwiderstandes R der Bergmann-Selenzelle in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer. (Ungefilterte Cu-Strahlung bei 35 kV und 8 mA, Zelle 12 cm von der Antikathode entfernt.)

Fig. 8 sind die Ermüdungskurven von Spannung und Strom bei Belichtung mit drei verschiedenen Beleuchtungsstärken eingezeichnet. Die Spannungs- und Stromänderungen wachsen mit zunehmenden Einsatzwerten[1]). Außer dieser Ermüdung während der Belichtung besitzt die Selensperrschichtphotozelle auch eine Verdunklungsträgheit (Fig. 8c). Der Nullpunkt des Galvanometers ist 5 Minuten nach Abschalten der Strahlung noch nicht erreicht. Bei der Verdunklungsträgheit ist auch eine geringe Abhängigkeit von der Größe der Photoströme bemerkbar. Daß die Ermüdung nicht von der Intensität der Strahlung, sondern von der Stromstärke abhängt, kann man zeigen, indem man bei konstanter Beleuchtungsintensität durch

[1]) Die Spannungsänderungen sind in Fig. 6 wie auch in den folgenden Figuren durch die Änderung der bei konstantem Kompensationswiderstand gemessenen Kompensationsstromstärke i_k dargestellt.

Blenden die belichtete Fläche und damit die Größe von Photospannung und Strom verändert. Die Strom- und Spannungsabnahmen bei konstanter Intensität, aber verschieden großen belichteten Flächen, erwiesen sich wieder proportional den Einsatzwerten von Strom und Spannung.

Schließlich ist noch ein Einfluß der Vorbelichtung vorhanden. In Fig. 9 ist der Spannungs- und Stromverlauf während dreier Belichtungen von je 15 Minuten Dauer mit dazwischenliegenden Verdunklungspausen von 15 Minuten eingezeichnet. Während jeder Belichtung ist Ermüdung

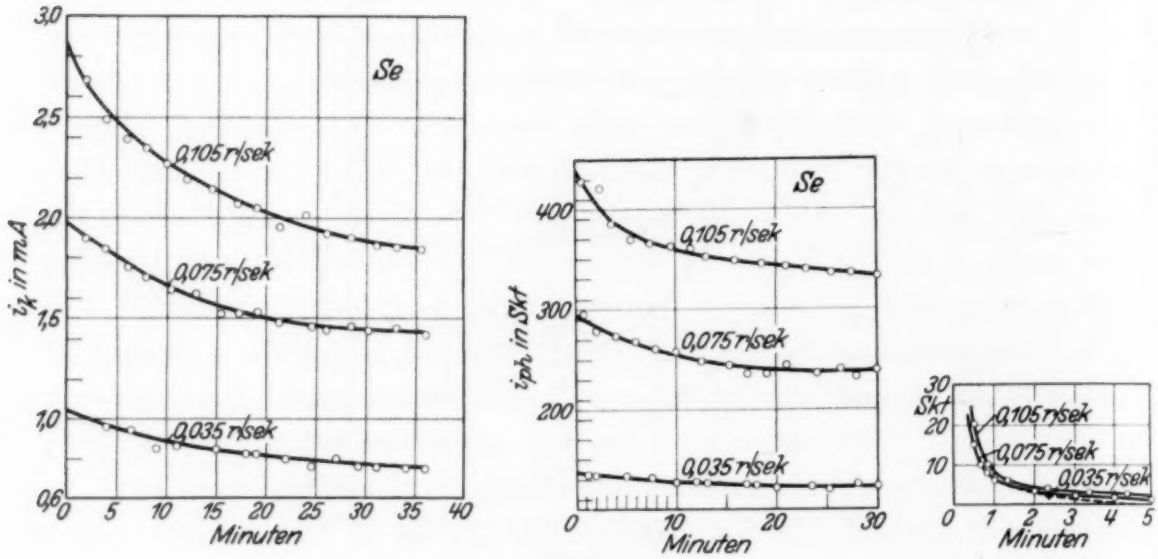


Fig. 8.
Ermüdung der Bergmann-Zelle: a) Spannungs-, b) Stromabnahme während der Belichtung bei verschiedenen Röntgenstrahlintensitäten; c) Verdunklungsträgheit.

vorhanden, die Einsatzwerte wie auch die Endwerte werden mit jeder Belichtung kleiner.

Alle Ermüdungserscheinungen, die an Selen beim inneren lichtelektrischen Effekt sowohl im sichtbaren als auch im Röntgengebiet bekannt sind, finden sich auch an den Sperrschichtphotozellen wieder. B. Lange[1]) hatte auch bereits im sichtbaren Gebiet Ermüdungserscheinungen an Selenzellen beobachtet.

Daß die bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen auftretenden Ermüdungserscheinungen mit den im sichtbaren Gebiet beobachteten wesensgleich und nicht durch irgendwelche Aufladungen durch die Röntgenstrahlen hervorgerufen sind, beweist folgender Versuch: Die Selenzelle wurde mit dem sichtbaren Licht einer 100 Watt-Lampe aus 15 cm Entfernung während einer Zeit von 30 Minuten ausgeleuchtet, während die Zelle über ein Milli-

[1]) B. Lange, Phys. ZS. **32**, 850, 1932.

amperemeter kurz geschlossen war. Bei neuerlicher Belichtung mit Röntgenstrahlen nach einer Dunkelpause von 10 Minuten war die Ermüdung wesentlich geringer geworden (Fig. 7, strichlierte Kurve) und auch die Endwerte waren geringer, als sie an der nicht ausgeleuchteten Zelle beobachtet worden waren[1]).

Die Tungsram-Selenzelle zeigte ebenfalls Ermüdung. Der Verlauf von Photo-EMK und Photostromstärke ist in Abhängigkeit von der Belichtung in Fig. 10 dargestellt.

Um quantitative Gesetzmäßigkeiten an der Selensperrschichtphotozelle vornehmen zu können, mußte mit Rücksicht auf die Ermüdungserscheinungen folgende Meßweise gewählt

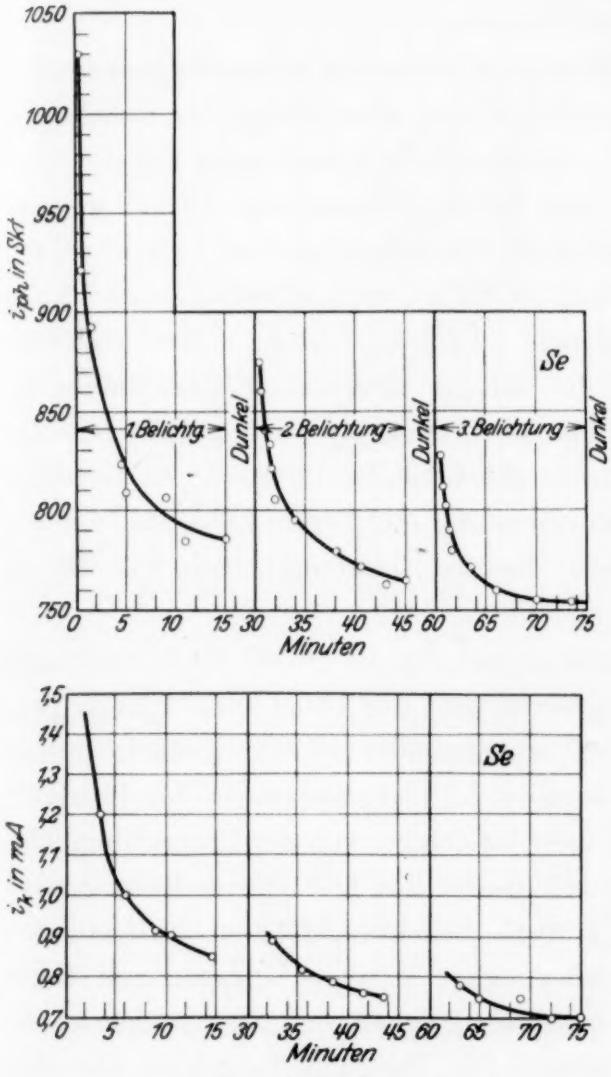


Fig. 9.
Einfluß der Vorbelichtung: Abnahme von Photo-EMK und Photostromstärke der Bergmann-Selenzelle während dreier Belichtungsperioden.

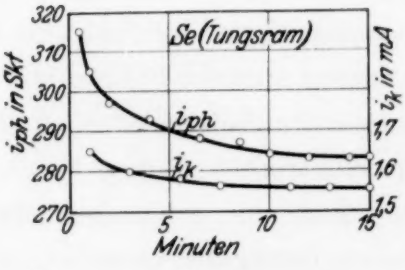


Fig. 10.
Abnahme von Photo-EMK und Photostromstärke der Tungsram-Selenzelle während der Belichtung.

werden: Für jede untersuchte Intensität und Qualität der Röntgenstrahlung wurden Ermüdungskurven, wie sie in Fig. 8 angegeben sind, über eine Dauer von etwa 40 Minuten aufgenommen, wobei zwischen der Bestimmung der einzelnen Ermüdungskurven immer mindestens eine Dunkelpause von 24 Stunden eingeschaltet worden war, in welcher

[1]) Bei der Ausleuchtung mit sichtbarem Licht war allerdings die Zelle gegen Erwärmung nicht besonders geschützt.

die Zelle vor jedem Lichtzutritt möglichst geschützt blieb. Durch Extrapolation der Ermüdungskurve für die Beobachtungszeit $t = 0$, das ist für den Moment des Öffnens der Blende, ergaben sich die „Einsatzwerte", während die „Endwerte" aus den nach 30 Minuten Belichtungsdauer vorgenommenen Ablesungen bestimmt wurden.

Die Intensitätsabhängigkeit der an der Bergmann-Selenzelle gemessenen Einsatz- und Endwerte von Photo-EMK und Photostrom bei Belichtung mit einer Strahlung, deren HWS = 0,03 mm Cu betrug, zeigt Fig. 11. Die beobachteten Photo-EMKe sind etwa 24, die Ströme etwa 13mal so groß als bei der Kupferoxydulzelle. Bei einer Sekundendosis von 1 r/sec beträgt der Einsatzwert der Photo-EMK $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ Volt, der Endwert $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ Volt, der Einsatzwert des Photostromes $2{,}25 \cdot 10^{-7}$ Amp., der Endwert $1{,}8 \cdot 10^{-7}$ Amp. Die Endwerte, die bei der praktischen Verwendung in Betracht zu ziehen sind, zeigen nun aber keine Proportionalität mit der Intensität mehr, sondern weichen mit zunehmender Intensität zu kleineren Werten ab. Die Einsatzwerte von Spannung und Strom hingegen sind der Intensität proportional, zeigen also dieselbe Gesetzmäßigkeit wie die an Cu_2O beobachteten Werte.

Dasselbe gilt auch für die Abhängigkeit von der Größe der Belichtungsfläche (Fig. 12). Nur die Einsatzwerte sind der belichteten Fläche proportional, während die Endwerte mit zunehmender Belichtungsfläche immer mehr von den Einsatzwerten abweichen. Die Einsatzwerte der Leerlaufspannung zeigen vielleicht eine kleine Abweichung von der Proportionalität, die darauf zurückzuführen wäre, daß die bei den hier verwendeten großen Röntgenstrahlintensitäten und großen Belichtungsflächen auftretenden photoelektromotorischen Kräfte schon einige Millivolt betragen und daher sich schon eine schwache Spannungsabhängigkeit des Sperrschichtwiderstandes bemerkbar machen könnte. Die Beobachtungsfehler bei den Messungen an Selen sind allerdings infolge der Unsicherheiten des Extrapolationsverfahrens größer als bei den Messungen an Cu_2O.

Die Intensitätsabhängigkeit von Photo-EMK und Photostrom an Selenzellen im sichtbaren Gebiete ist nach Bergmann[1]), sowie v. Körösy und Selényi[2]) von der an Cu_2O-Zellen beobachteten etwas verschieden. Daß Selenzellen und Kupferoxydulzellen im Röntgengebiet das gleiche Verhalten zeigen, kann aber wahrscheinlich wieder auf die geringe Größe der Röntgenphoto-EMK zurückgeführt werden. Allerdings haben weder

[1]) L. Bergmann, Phys. ZS. **33**, 513, 1932.
[2]) F. v. Körösy u. P. Selényi, Ann. d. Phys. **13**, 703, 1932.

Bergmann noch auch v. Körösy und Selényi bei ihren Messungen einen Einfluß der Ermüdung berücksichtigt.

Zur Untersuchung der spektralen Abhängigkeit können nur die Einsatzwerte verwendet werden, da nur diese der Intensität proportional sind. Die

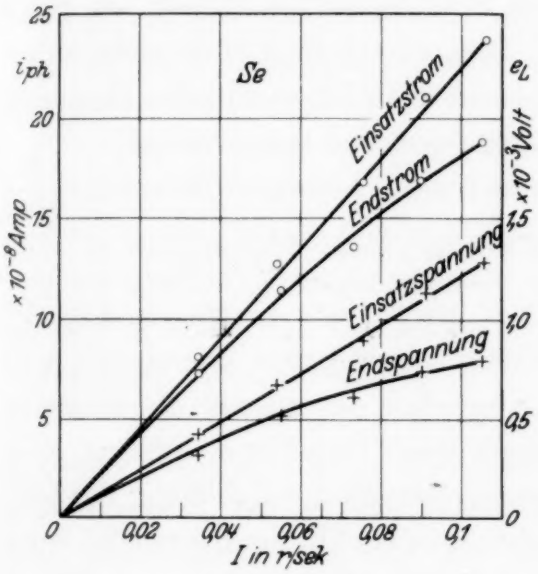


Fig. 11.

Intensitätsabhängigkeit der „Einsatz-" und „Endwerte" von Photo-EMK und Photostromstärke der Bergmann-Selenzelle.

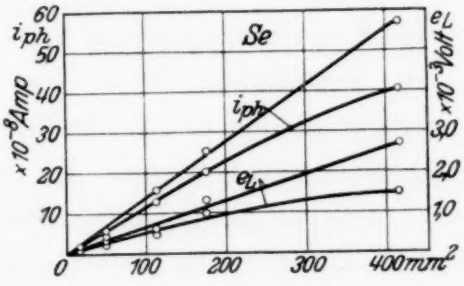


Fig. 12.

Abhängigkeit der „Einsatz-" und „Endwerte" von Photo-EMK und Photostromstärke der Bergmann-Selenzelle von der belichteten Fläche.

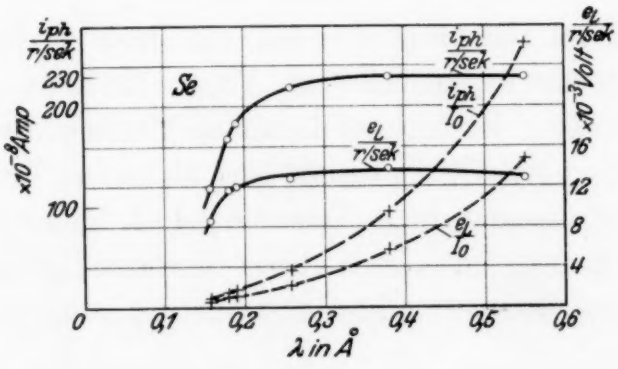


Fig. 13.

Spektrale Abhängigkeit der auf gleiche Dosisleistung (○) bzw. gleiche einfallende Energie (+) bezogenen Werte von Photo-EMK und Photostromstärke der Bergmann-Selenzelle.

Abhängigkeit der auf die Intensität von 1 r/sec bezogenen Werte der Photo-EMK und Photostromstärke von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen ist ganz ähnlich der, wie sie bei der Cu_2O-Zelle gefunden wurde (Fig. 13).

Die Werte steigen mit zunehmender Wellenlänge bis etwa 0,25 Å rasch an und bleiben dann unabhängig von λ bis 0,55 Å konstant. Es zeigt sich vielleicht ein schwaches Maximum bei etwa 0,35 Å. Der für $\lambda = 0{,}550$ Å gefundene Wert, der aus vielen Beobachtungen gemittelt wurde, liegt deutlich tiefer als die vorhergehenden Werte. Das ausgeprägte Maximum, wie es Küstner (l. c.) beim inneren lichtelektrischen Effekt an Selen fand, ist bestimmt nicht vorhanden. Dies wäre jedoch auch nicht zu erwarten, da die Schichtdicke des Selens sehr klein ist, so daß das Maximum außerhalb des hier untersuchten Spektralbereiches liegen müßte.

Die auf die Einheit der einfallenden Energie bezogenen Werte $e_l \cdot \frac{\tau}{\text{r/sec}}$ bzw. $i_{\text{ph}} \cdot \frac{\tau}{\text{r/sec}}$ nehmen ebenfalls mit zunehmender Wellenlänge zu, entsprechend der zunehmenden Absorption (gestrichelte Kurven in Fig. 13).

Die Berechnung der in der Selenzelle absorbierten Energie ist noch schwieriger als bei der Cu_2O-Zelle. Abgesehen davon, daß die wirksame Schichtdicke nicht bekannt ist, ist auch der Absorptionskoeffizient noch unbestimmt, da das Selen der Bergmann-Selenzelle zur Erhöhung der Leitfähigkeit Zusätze von Erdmetallen (Zirkon, Cer, Thorium) enthält, deren Konzentration zwar nur gering ist (bis 2%), deren Absorptionskanten aber zum Teil in dem hier untersuchten Wellenlängenbereich liegen. Die Absorptionskante von Cer z. B. liegt bei $\lambda_k = 0{,}308$ Å, also an der Stelle etwa, wo sich das Maximum der Kurven $\frac{e_l}{\text{r/sec}}$ bzw. $\frac{i_{\text{ph}}}{\text{r/sec}}$ in Fig. 13 befindet.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die Frage vorläufig noch offen bleiben muß, ob die Erzeugung einer Photo-EMK an Halbleiterzellen durch Röntgenstrahlen wirklich auf denselben Vorgängen wie der im sichtbaren Licht beobachtete Effekt beruht oder ob andere Ursachen hier vorhanden sind. Unbeschadet dieser Tatsache jedoch ist der hier untersuchte Effekt dank der Reproduzierbarkeit seiner Gesetzmäßigkeiten zur Messung der Intensität von Röntgenstrahlen (Dosimetrie) geeignet.

Zusammenfassung.

Es wird die Entstehung photoelektromotorischer Kräfte an Kupferoxydul- und Selensperrschichtphotozellen bei Belichtung mit Röntgenstrahlen untersucht. Die an der von der Firma Tungsram hergestellten Cu_2O- bzw. Selenzelle festgestellte Photostromstärke war 100- bzw. 10mal kleiner als sie Lange und Selényi beobachtet hatten. Größere Stromstärken konnten an der Cu_2O-Vorderwandzelle von Siemens, sowie an

der Selenzelle von L. Bergmann festgestellt werden, deren Untersuchung folgende Ergebnisse lieferte:

1. Die Kupferoxydulzelle zeigte auch bei großen Röntgenstrahlintensitäten während einer längeren Belichtungsdauer keinerlei Ermüdung, während die Selenzellen von Bergmann und der Firma Tungsram deutliche Ermüdung besitzen. Die Spannungs- und Stromabnahme während der Belichtung wachsen mit Zunehmen der einfallenden Röntgenstrahlenenergie.

2. Die Richtung der durch Röntgenstrahlen erzeugten Photoströme ist dieselbe wie bei sichtbarem Licht: Bei Vorderwandzellen (Cu_2O-Zelle von Siemens, Selenzellen von Bergmann und der Firma Tungsram) strömen die Elektronen entgegen der Strahlenrichtung, bei Hinterwandzellen (Cupriteinkristall und Cu_2O-Zelle der Firma Tungsram) in Richtung der einfallenden Röntgenstrahlen.

3. Photo-EMK und Photostromstärke der Cu_2O-Zelle nehmen proportional der Intensität der Röntgenstrahlung und der Größe der belichteten Zellenfläche zu. Bei den Selenzellen ist nur für die Einsatzwerte von Spannung und Strom Proportionalität mit der Intensität und belichteten Fläche vorhanden.

Tabelle 2.

HWS in mm Cu	Cu_2O-Zelle von Siemens		Selenzelle von L. Bergmann	
	Ges.-Widerstand $R = 2650\ \Omega$ (Zelle + Galv.)	$F = 2{,}83\ cm^2$	$R = 5600\ \Omega$	$F = 9{,}0\ cm^2$
	$\frac{e_l}{r/sec \cdot F} \cdot 10^3$ Volt	$\frac{i_{ph}}{r/sec \cdot F} \cdot 10^7$ Amp.	$\frac{e_l}{r/sec \cdot F} \cdot 10^3$ Volt	$\frac{i_{ph}}{r/sec \cdot F} \cdot 10^7$ Amp.
0,03 [1])	0,17	0,64	1,42	2,53
0,09	0,16	0,60	1,53	2,56
0,125	0,15	0,58	1,51	2,54
0,26	0,13	0,51	1,46	2,44
0,4	0,12	0,44	1,44	2,72
0,56	0,09	0,36	1,34	2,04
0,65	0,08	0,32	1,31	1,87
0,91	0,06	0,23	0,95	1,31
	Cu_2O-Zelle von Tungsram		Selen-Zelle von Tungsram	
	$R = 3200\ \Omega$	$F = 1{,}3\ cm^2$	$R = 40000\ \Omega$	$F = 1{,}3\ cm^2$
0,03	0,026	0,083	6,92	1,72

[1]) Bei einer Dosisleistung von $1\ r$/sec beträgt die einfallende Energie für eine Strahlung von der Halbwertschicht HWS = 0,03 mm Cu etwa 200 erg/sec cm².

4. Die auf gleiche einfallende Energie bezogenen photoelektromotorischen Kräfte und Photostromstärken nehmen mit zunehmender Strahlenhärte entsprechend der abnehmenden Absorption ab. Die für verschiedene Strahlenqualitäten auf gleiche Dosisleistung von 1 r/sec bezogenen Werte von Photo-EMK und Photostromstärke für eine belichtete Fläche von 1 cm² gibt Tabelle 2 wieder.

Die Abhängigkeit der auf gleiche Dosisleistung bezogenen Photostromstärke von der Wellenlänge kann qualitativ durch das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten $\frac{\tau_{Cu_2O}}{\tau_{Luft}}$ wiedergegeben werden.

Die auf 1 r/sec und 1 cm² bezogenen Werte von Spannung und Strom in Tabelle 2 gestatten einen Vergleich der Empfindlichkeit der verschiedenen Zellen: Die Cu_2O-Vorderwandzelle von Siemens ist etwa achtmal so empfindlich, wie die Cu_2O-Zelle von Tungsram, sowohl hinsichtlich Spannung als auch Strom. Die stromempfindlichste Zelle ist die Selenzelle von Bergmann, während die Tungsramselenzelle infolge des größeren inneren Widerstandes die größte Photo-EMK ergibt. Die Stromempfindlichkeit der Selenzellen ist in dem hier untersuchten Wellenlängenbereich etwa viermal so groß wie die der Cu_2O-Vorderwandzelle. Die größere Empfindlichkeit wird jedoch durch den Nachteil der Ermüdung wieder aufgehoben, so daß die Cu_2O-Vorderwandzelle (eventuell in Verbindung mit einer geeigneten Verstärkeranordnung) zur Verwendung für Röntgenintensitätsmessungen Vorteile bietet.

Herrn Prof. Wawrziniok, der uns die Röntgenanlage zur Verfügung stellte, sei auch an dieser Stelle ganz besonders gedankt. Ferner danken wir der Firma Koch & Sterzel, Dresden, insbesondere Herrn Dr. Leistner, für die Überlassung des Wulfionometers.

Dresden, Technische Hochschule, Physikalisches Institut und Institut für Kraftfahrwesen.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Über die Elektrizitätsbewegung durch Licht, Wärme und Kathodenstrahlen in Bleiglanz-Einkristallen.

Von **E. Rupp** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 24. November 1932.)

An Bleiglanzeinkristallen entsteht bei Bestrahlung bzw. bei einseitiger Erwärmung eine elektromotorische Kraft, die auf einer Verschiebung der Elektronen in Richtung des Energiegefälles der absorbierten Strahlung bzw. der Wärme beruht. Im Falle der Bestrahlung sind die Erscheinungen in flüssiger Luft analog zu dem von Dember gefundenen Kristallphotoeffekt. Die Elektronenverschiebung durch Wärme im beiderseits isolierten Kristall wird hier erstmalig festgestellt, sie sei als *Kristallthermoeffekt* charakterisiert. Die spektrale Verteilung der lichtelektrischen Wirkung hat bei 400 mμ ein ausgeprägtes Maximum. Bei Kurzschlußschaltung der Kristallzelle ist der Kristallphotoeffekt im roten und im ultraroten Spektralgebiet von einem Thermoeffekt überlagert. Durch auftreffende Elektronen entsteht im Bleiglanz ebenfalls eine elektromotorische Kraft. Die Abhängigkeit des Kurzschlußstroms dieser EMK von Stromstärke und Spannung der auftreffenden Elektronen wird untersucht. — Der Kristallthermoeffekt wird auch an Cuprit nachgewiesen.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Widerstandsänderung durch magnetische Felder an lichtelektrischen Sperrschicht- und Kristallzellen[1]) habe ich einige mehr qualitative Messungen über die lichtelektrischen Erscheinungen an Bleiglanz mitgeteilt. Diese Erscheinungen zeigen einesteils eine nahe Verwandtschaft mit dem von H. Dember gefundenen Kristallphotoeffekt[2]). So bewegen sich die Elektronen in Richtung des Lichtstrahlgefälles im Einkristall. Andererseits ist ein Zusammenhang mit den thermoelektrischen Erscheinungen unverkennbar.

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist daher zunächst, die Frage, ob lichtelektrischer Effekt oder Thermokraft, aufzuklären. Diese Versuche führen einmal zum weiteren Ausbau der Analogien zum Demberschen Kristallphotoeffekt, zum anderen zur Auffindung eines neuartigen „Kristallthermoeffektes". Dieser Kristallthermoeffekt ist dadurch gekennzeichnet, daß in Bleiglanzeinkristallen die Elektronen durch einseitiges Erwärmen

[1]) E. Rupp, ZS. f. Phys. **76**, 597, 1932. Herr O. v. Auwers hatte die Freundlichkeit, mich auf eine Unklarheit in der dortigen Fig. 3 aufmerksam zu machen. Durch „Vorderwandthermoeffekt" und „Hinterwandphotoeffekt" sollten zwei verschiedene Grenzflächen gekennzeichnet werden. Auf ein und dieselbe Fläche bezogen haben Photo- und Thermostrom gleiche Richtung, wie an Bleiglanz (dortige Fig. 5).

[2]) H. Dember, Phys. ZS. **32**, 554, 1931.

des Kristalls frei werden und sich in Richtung des Temperaturgefälles fortbewegen. Schließlich wird noch die Elektronenbefreiung im Bleiglanz durch auftreffende Elektronen untersucht.

Zur Verwendung gelangen Bleiglanzspaltstücke mit möglichst gut ausgebildeten Flächen. Stücke mit verbogenen oder schuppigen Flächen scheiden aus. Betont sei, daß an vielkristallinem Bleiglanz die hier beschriebenen Erscheinungen teils fehlen, teils vermindert auftreten. Auch Vorzeichenwechsel kommt vor, so bei der Thermokraft. Selbst bei gut ausgebildeten Stücken ist der Kristallphotoeffekt recht verschieden groß, wohl infolge der in natürlichen Mineralien stets vorhandenen Verunreinigungen.

Die Spaltflächen werden, wo nichts anderes angegeben, auf der einen Seite mit einer dünnen Goldschicht überzogen. Diese Seite wird belichtet, erwärmt oder mit Elektronen beschossen. Die andere Seite trägt, um einen guten Kontakt zu gewährleisten, eine dicke Goldschicht. Das Gold wird stets im Hochvakuum aufgedampft.

Gemessen wird der Kurzschlußstrom *ohne fremde Spannung* am Kristall. Der Kristallwiderstand beträgt 1 bis 3 Ohm, der Galvanometerwiderstand 55 bzw. 15 Ohm. Besondere Sorgfalt wird darauf verwendet, daß die Zuleitungskontakte nicht von der Strahlung getroffen werden können. Hierfür hat sich eine doppelwandige Blende, ähnlich wie sie bei Energiemessungen mit der Hefnerlampe üblich ist, als gut geeignet erwiesen.

A. Lichtelektrischer Effekt oder Thermoeffekt bei Belichtung.

Als lichtelektrische Erscheinungen charakterisiert B. Gudden[1]) „alle Lichtabsorptionsvorgänge, die unmittelbar zur Auslösung von Elektronen aus ihrem Verband führen". Zum Nachweis einer Elektronenauslösung an Bleiglanzeinkristallen seien hier vier Erscheinungen herausgegriffen und mit den bei Thermokräften zu erwartenden verglichen.

1. Proportionalität zwischen Lichtintensität und elektrischer Wirkung. Eine Proportionalität zwischen Lichtintensität und Kurzschlußstrom am Kristall liegt auch bei thermoelektrischem Effekt vor. Dieses Kriterium ist daher in dem vorliegenden Fall ungeeignet.

2. Trägheitsloser Einsatz bei Bestrahlung. Wie schon früher erwähnt[2]), stellt sich der Kurzschlußstrom bei Zimmertemperatur mit ausgeprägter Trägheit ein, hingegen erfolgt bei der Temperatur der flüssigen Luft spontane Ein-

[1]) B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. Berlin 1928.
[2]) a. a. O. S. 604.

stellung[1]). Nun ist träge Einstellung in vielen Fällen der inneren lichtelektrischen Wirkung beobachtet worden, so daß hieraus kein Kriterium zur Beantwortung unserer Frage abgeleitet werden kann.

3. Selektive spektrale Wirkung. Bei Vorliegen eines Thermoeffektes kann eine spektrale selektive Empfindlichkeit des Kristalls nur dann auftreten, wenn die Kontaktstelle das Licht selektiv absorbiert. Bei Belichtung des Bleiglanzeinkristalls trifft das Licht durch die dünne Goldschicht auf den Kristall. Liegt ein Thermoeffekt vor, so müßte die elektrische Wirkung parallel verlaufen zur Absorption in der Goldschicht.

Es wurde daher die spektrale elektrische Wirkung an der Kristallzelle mittels Doppelmonochromator und Thermoelement vermessen[2]). Als

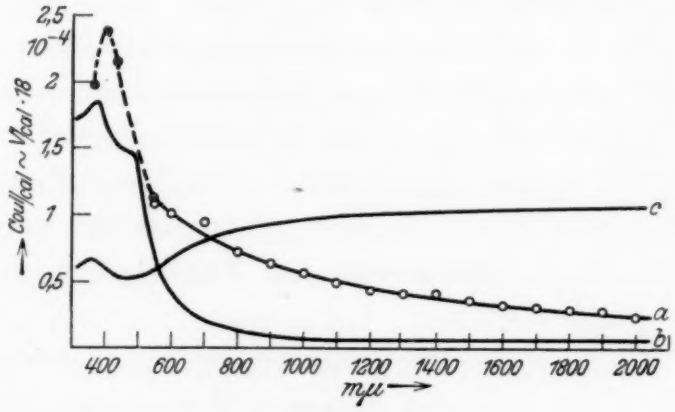


Fig. 1.

a spektrale Verteilung der lichtelektrischen Wirkung an Bleiglanzeinkristallen mit dünner Goldschicht (◯ Wolframbandlampe, ⊙ Hg-Linie). *b* Absorption einer dicken Goldschicht $1 - \frac{R}{100}$. *c* Extinktionskoeffizient einer dünnen Goldschicht.

Lichtquelle diente im langwelligen Gebiet eine Wolframspirallampe, von Grün ab die Quecksilberlampe. Die Lichtintensitäten wurden möglichst groß gewählt, um die infolge der trägen Einstellung der Zelle zu befürchtenden Fehler möglichst herabzudrücken. Die Ergebnisse zeigt die Fig. 1. Daß die Proportionalität zwischen Lichtintensität und elektrischem Strom gut erfüllt ist innerhalb der verwendeten Lichtintensitäten, geht aus dem nahen Zusammenfallen der Werte mit der intensiven grünen Hg-Linie und mit dem hier schon verhältnismäßig schwachen Licht der Wolframlampe hervor. In der Fig. 1 ist gleichzeitig auch die für niedergeschlagenes Gold bekannte Absorptionskurve[3]) $1 - R/100$ eingetragen,

[1]) a. a. O. S. 607.

[2]) Die Messungen hat Herr G. Kramm mit der von Herrn Kluge öfters benutzten Apparatur ausgeführt. Die Spalte am Monochromator wurden sehr breit gewählt.

[3]) Entnommen aus Landolt-Börnstein, II. Ergänzungsbd.

die ja ein Maß für die in der dünnen Goldschicht vor dem Kristall absorbierte Lichtenergie abgibt (Kurve *b*).

Schließlich ist in der Abbildung noch die Kurve des Extinktionskoeffizienten einer dünnen Goldschicht (*c*) eingezeichnet[1]).

Die spektrale Verteilung der elektrischen Wirkung ist in Kurve *a* in Coul./cal angegeben durch Anschluß der Meßpunkte an die Hefnerlampe. Die durch die Bestrahlung frei werdenden Ströme liegen zwischen 2 bis $30 \cdot 10^{-8}$ Amp. Hierbei sind die Endausschläge des Galvanometers angegeben. Die Bestrahlungsenergien betragen 10 bis $120 \cdot 10^{-5}$ cal. Die Kurve *a* steigt von 2000 mμ nach kurzen Wellenlängen zu gleichmäßig an bis 550 mμ. Hierauf erfolgt ein steiles Hochgehen der Kurve zu einem ausgeprägten Maximum bei 400 mμ.

Vergleicht man die spektrale Verteilung der elektrischen Wirkung mit den Kurven *b* und *c* der Goldschicht, so stellt man zunächst fest, daß kein Zusammenhang mit der Kurve *c* des Extinktionskoeffizienten besteht. Ebenso verläuft Kurve *b* im Gebiet der kurzen Wellenlängen unterhalb 600 mμ deutlich anders als die Kurve *a*. Hingegen wird man, wenigstens qualitativ, für die langen Wellenlängen ein Parallelgehen im Verlauf der Kurven *a* und *b* konstatieren[2]).

Zu unserer Frage, ob lichtelektrischer oder Thermoeffekt, wird man demnach aus Fig. 1 für rote und ultrarote Wellenlängen keine Antwort erhalten können. Wohl aber dürfte das Maximum der Kurve *a* im Violetten nicht als ausschließlich thermoelektrische Wirkung zu deuten sein.

4. Elektrische Aufladung bei Bestrahlung. Nach dem Vorschlag von Dember[3]) wird aber eine Entscheidung der Frage möglich, wenn man den an Cuprit eingeschlagenen Weg, den isolierten Kristall zu bestrahlen und die dabei auftretende Influenzladung zu messen, auch auf unseren Fall des Bleiglanzeinkristalls anwendet. Da bei tiefer Temperatur die durch Bestrahlung hervorgerufene EMK stark ansteigt[4]), wird der Kristall zusammen mit der Haltevorrichtung in flüssige Luft eingetaucht.

Die Versuchsanordnung hierzu zeigt Fig. 2. Der Bleiglanzkristall wird auf ein dünnes Glimmerblättchen (etwa 0,001 mm) aufgelegt. Das Glimmer-

---

[1]) Nach Hagen und Rubens.

[2]) Ob im Ultraroten ein zweites Maximum der elektrischen Wirkung auftritt, wie ich es früher aus dem großen Unterschied der Ausschläge für die volle Quecksilberlampe und für die Lampe mit Wasserfilter geschlossen habe, kann aus den Messungen der Kurve *a* nicht gesagt werden. Ein solches Maximum müßte, wenn vorhanden, im langwelligen Ultrarot liegen.

[3]) H. Dember, Phys. ZS. **33**, 207, 1932.

[4]) a. a. O. S. 607.

blättchen wieder liegt auf einer Elektrode, die isoliert zum Gitter eines Röhrenvoltmeters geführt ist. Die Oberseite des Bleiglanzes ist geerdet. Das Röhrenvoltmeter ist eine von A. Meissner[1]) verwendete Type mit einer Doppelgitterröhre nach Hausser und Vahle. Das Kupferstück Cu in Fig. 2 ist bei diesem Versuch weggenommen.

Wird der Kristall vom Licht einer Wolframpunktlampe aus der Richtung L getroffen, so zeigt das Galvanometer im Anodenkreis einen Ausschlag von 5 bis 10 Skt. an, entsprechend einer Aufladung von einigen Tausendstel Volt. Die Richtung des Ausschlags entspricht dabei einer Anhäufung negativer Ladungen an der Unterseite des Kristalls. Unter dem Einfluß der Bestrahlung bewegen sich demnach Elektronen in Richtung des Lichtstrahlgefälles. Damit wird die früher betonte Analogie zu Cuprit um ein entscheidendes Merkmal bereichert. An Bleiglanz werden (bei der Temperatur der flüssigen Luft) durch das absorbierte Licht Elektronen ausgelöst und in diesem Sinne liegt hier ein lichtelektrischer Effekt vor, der von Dember zuerst am Cuprit gefunden und als *Kristallphotoeffekt* charakterisiert worden ist.

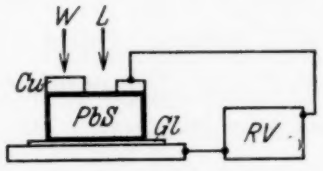


Fig. 2.
Messung der Elektronenverschiebung durch Licht L und Wärme W.

Diese Feststellung schließt natürlich nicht aus, daß bei Bleiglanz in der oben angeführten Kurzschlußschaltung neben lichtelektrischen auch Thermoströme entstehen, so daß eine Überlagerung beider Wirkungen auftreten kann. Belichtet man die Zuleitungsdrähte zum Kristall allein, so hat man es ausschließlich mit Thermoströmen zu tun.

Es wäre erwünscht zu wissen, ob die Kurve *a* der Fig. 1 auch für die spektrale Verteilung der Elektronenverschiebung gilt. Dazu habe ich den Kristall mit dem Licht der ausgefilterten Hg-Linien bestrahlt. Leider erwies sich die Versuchsanordnung zu unempfindlich und zu wenig konstant, um diese Messungen ausführen zu können. So bleibt es vorerst noch ungewiß, in welchem Umfange thermoelektrische Ströme am Zustandekommen der Kurve *a* beteiligt sind.

B. Kristallthermoeffekt.

Die offensichtliche Verwandtschaft der lichtelektrischen und der thermoelektrischen Ströme in Bleiglanz legt den Gedanken nahe, mit der Versuchsanordnung der Fig. 2 zu prüfen, ob nicht auch *bei Zuführung von Wärme* eine *Elektronenverschiebung* im Kristall eintritt.

[1]) A. Meissner, Phys. ZS. **28**, 621, 1927.

An Stelle der Bestrahlung mit Licht wird daher ein in der Bunsenflamme erhitztes Stück Kupfer auf die Oberseite des Kristalls (bei Zimmertemperatur) aufgelegt (siehe *Cu* in Fig. 2). Die Temperaturerhöhung der Oberseite kann mittels eines Thermoelements gemessen werden. Beträgt die Temperaturerhöhung 150 bis 200° C, so zeigt das Galvanometer des Röhrenvoltmeters *RV* einen Ausschlag von 60 bis 90 Skt. an, was einer negativen Aufladung von 0,02 bis 0,03 Volt entspricht.

Es wird also eine Elektronenverschiebung beobachtet, die ihr Ausgangsgebiet an der Berührungsfläche Bleiglanz—Gold oder auch im Kristall haben kann. Diese Frage entscheidet der folgende Versuch. Wird der Kristall *beiderseits* durch Glimmer isoliert und durch das obere Glimmerblättchen hindurch erhitzt, so tritt ebenfalls eine, jetzt zwar kleinere, Aufladung von 0,005 bis 0,01 Volt auf. Hierbei ist der Kristall nicht vergoldet. Der Umstand, daß der Kristall vollständig isoliert ist, macht eine Bestimmung der Temperatur seiner Oberfläche mittels eines Thermoelements leider unmöglich. Das obere Glimmerblättchen wird in derselben Weise wie oben auf 150 bis 200° C erhitzt. Bei dieser Temperatur ist Glimmer noch ein guter Isolator.

Durch die an der Oberseite des isolierten Bleiglanzeinkristalls zugeführte Wärme wird also dieselbe Erscheinung verursacht wie durch Bestrahlung: Bei einseitiger Erwärmung des Kristalls tritt eine Elektronenverschiebung ein, und zwar bewegen sich die Elektronen in Richtung des Temperaturgefälles von der heißen zur kälteren Stelle. Diese Erscheinung sei in Analogie zum Kristallphotoeffekt als *Kristallthermoeffekt* bezeichnet.

Läßt man das heiße Kupferstück einige Zeit auf der Oberseite des Bleiglanzes liegen, so geht der Ausschlag wieder zurück in dem Maße, wie sich infolge der Wärmeleitung die Unterseite erwärmt.

Da einer Erwärmung der einen Kristallseite um 150 bis 200° C eine Aufladung von 0,02 bis 0,03 Volt entspricht, so folgt daraus eine thermoelektrische Empfindlichkeit in der Größenordnung 10^{-4} Volt pro Grad, welcher Wert größenordnungsmäßig auch in der gewöhnlichen Kombination Metall—Bleiglanz bei Erwärmen der Berührungsstelle gemessen wird.

Da sowohl durch Wärme wie durch Licht in dem isolierten Bleiglanz Elektronen ausgelöst und verschoben werden, entsteht die Frage, ob die *Auslösung durch Licht* unmittelbar oder erst auf dem Umweg über Wärme erfolgt. Als Kriterium für unmittelbare Auslösung kann die Trägheitslosigkeit eines Vorgangs herangezogen werden. Die (soweit feststellbar) spontane Einstellung des Ausschlags bei der Temperatur der flüssigen Luft spricht für unmittelbare Lichtwirkung, die träge Einstellung bei

Zimmertemperatur jedoch für das Mitwirken der Erwärmung und damit für eine Überlagerung beider Wirkungen.

Versuche mit Cuprit. Den Kristallthermoeffekt konnte ich auch an Cupritkriställchen von etwa 2 mm Dicke beobachten. Wurden die Kriställchen mittels einer Metallscheibe auf das Glimmerblättchen der Anordnung Fig. 2 aufgepreßt und durch die geerdete Scheibe hindurch erwärmt, so trat eine negative Aufladung von 0,03 bis 0,05 Volt auf. Diese Aufladung war unabhängig davon, ob die Scheibe aus Gold, Nickel oder Messing war.

Wurde ein größerer Cupritkristall (aus Burra-Burra, etwa 5 mm Dicke) beiderseits durch Glimmerblättchen isoliert und die Oberseite durch die auf dem Glimmerblättchen aufliegende Metallscheibe hindurch erwärmt, so trat ebenfalls eine negative Aufladung auf, die wohl infolge des schlechten Wärmeübergangs nur 0,01 bis 0,02 Volt betrug. Die Elektronenverschiebung des Kristallthermoeffekts ist also unabhängig von der Berührungselektrode. Ihre Größe und Richtung sind, abgesehen von einer Materialkonstanten, durch Größe und Richtung des Temperaturgefälles bedingt[1]).

C. Die Elektronenbewegung durch Licht und Wärme in Bleiglanzeinkristallen.

Der Kristallphoto- bzw. Thermoeffekt ist charakterisiert durch eine *Auslösung und Bewegung der Elektronen im homogenen*[2]) *Kristall* entsprechend dem Energiegefälle der absorbierten Strahlung bzw. der zugeführten Wärme. Die Richtung der Elektronenbewegung fällt für gut ausgebildete Bleiglanz- und Cupritkristalle mit der Richtung des Energiegefälles zusammen. Für beschädigte und ungeordnete Flächen kann sie auch umgekehrt sein[3]). Wesentlich ist, daß die Elektronenbewegung auch im vollständig isolierten Kristall auftritt, daß also im Gegensatz zum gewöhnlichen Thermoeffekt die Thermo-EMK bei Temperaturdifferenz in einem homogenen Leiter nachweisbar wird[4]).

---

[1]) Ein Cupritkristall (aus Chessy), der durch Schmirgeln von seiner Malachitschicht befreit wurde, ergab umgekehrtes Vorzeichen des Kristallthermoeffekts, ebenso ein geschmirgelter Bleiglanz.

[2]) Der Begriff „homogen" schließt nätürlich nicht geringe Verunreinigungen oder Gitterfehlstellen aus.

[3]) Hierher dürfte auch die von W. Coblentz (Journ. Washington Ac. Sc. **12**, 411, 1922) beobachtete Erscheinung gehören, daß an ein und derselben Fläche von Molybdänglanz das Vorzeichen der bei Bestrahlung entstehenden EMK von Ort zu Ort wechselt. Zur Erklärung könnte man an Sperrschichten im Kristallinnern denken.

[4]) Die Erscheinung kann nicht auf pyroelektrischem Wege erklärt werden, da verschiedene Flächen (100, 110 und 111 an Cuprit) sich gleich verhalten. Die Kristalle gehören zudem dem kubisch-holoedrischen System an.

Die *Vorwärtsbewegung der Elektronen in Bleiglanz* soll im folgenden noch durch einige Versuche bei Zimmertemperatur näher erläutert werden. Im Gegensatz zu den Versuchen der oberen Abschnitte sind hier die Bleiglanzkristalle nicht vergoldet. Es ist ferner stets dafür Sorge getragen, daß die Zuführungskontakte nicht bestrahlt bzw. unmittelbar erwärmt werden.

Wird der Kristall an zwei schräg gegenüberliegenden Stellen an die Elektroden angeschlossen, wie es Fig. 3 zeigt, und werden die Elektroden mit dem Röhrenvoltmeter verbunden, so findet, wenn man den Kristall aus der Richtung L belichtet, eine Bewegung der Elektronen in Richtung e statt. Wird der Kristall bei L erwärmt, so tritt ebenfalls ein Elektronenstrom in Richtung e auf.

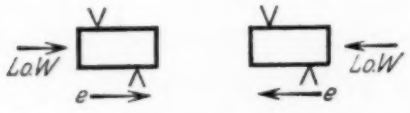


Fig. 3. Elektronenverschiebung bei schräg gegenüberliegenden Elektroden.

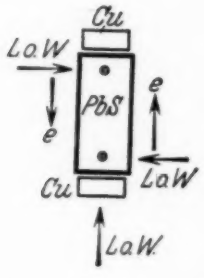


Fig. 4. Richtung des Kurzschlußstromes.

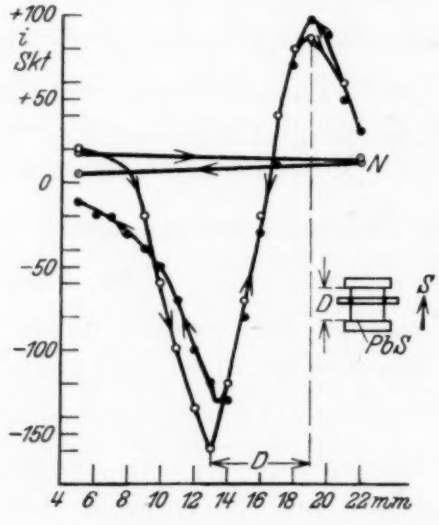


Fig. 5. Kurzschlußstrom be Verschieben einer Schlitzblende parallel zur Kristallfläche. D = Dicke des Kristalls.

Dasselbe Verhalten wird auch durch die Versuche der Fig. 4 bestätigt gefunden. Der Kristall ist durch die zwei Elektroden *Cu* mit dem Galvanometer in Kurzschlußschaltung verbunden. Wird an den bezeichneten Stellen Licht oder Wärme zugeführt, so fließt stets ein Elektronenstrom in Richtung e. Hierbei gehören die Bezeichnungen unten und rechts an Fig. 4 zusammen.

Die Richtung des Elektronenstromes bei Bestrahlung kommt besonders deutlich zum Ausdruck, wenn man den Kristall durch eine Schlitzblende hindurch bestrahlt, die parallel zu den Elektroden von unten nach oben bewegt wird, wie in der Fig. 5 dargestellt ist. Hierbei ändert sich der Strom beim Herauf- und Herunterschieben der Schlitzblende in der durch

die Kurve der Fig. 5 charakterisierten Weise. Infolge der an Halbleitern auftretenden bekannten Nachwirkungserscheinungen und Restladungen ist die Kurve beim Aufwärtsschieben der Schlitzblende verschieden von der beim Abwärtsschieben. Der Nullpunkt selber, wie er sich ohne Bestrahlung einstellt, hat sich wenig geändert (Kurve *N*). Die Extremwerte der Kurven liegen da, wo der Lichtstrahl auf die Grenzzone Kristall—Elektrode auffällt. Bei Bestrahlung der Elektroden selber nehmen die Ausschläge wieder ab. Daß die Nullinie nicht symmetrisch zu den Minima und Maxima der Kurven liegt, hat wohl seinen Grund in ungleichförmiger Spaltbeleuchtung.

Schließlich wurde noch die Abhängigkeit des Kurzschlußstromes von der Entfernung *d* zwischen Auftreffstelle des Lichtes und der einen Elektrode untersucht (Fig. 6). Hierbei war der Abstand der beiden schräg einander gegenüberliegenden Elektroden konstant, während der Kristall verschoben wurde. Das in der Kurve der Fig. 6 dargestellte Ergebnis zeigt, wie der Strom *i* mit zunehmender Entfernung *d* abfällt.

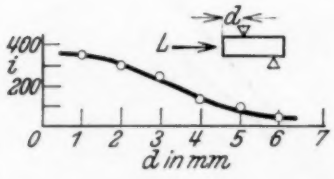


Fig. 6. Abhängigkeit des Kurzschlußstromes *i* von der Entfernung *d*.

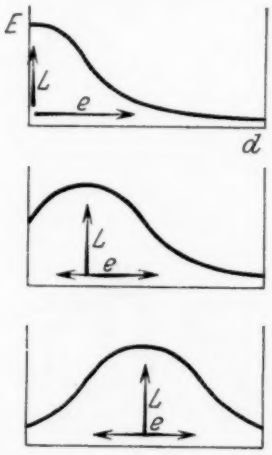


Fig. 7. Veranschaulichung des Energiegefälles *E* und der Elektronenverschiebung *e*.
Bei Wärmezufuhr ist *d* gleich der Kristalldicke.
Bei Lichteinstrahlung ist *d* eine dünne absorbierende Schicht des Kristalls.

Zur Erklärung der hier beschriebenen Versuche ist in der Fig. 7 das Energiegefälle bei Bestrahlung mit Licht bzw. bei Wärmezufuhr und die Größe des Elektronenstromes schematisch dargestellt. Die Länge des Pfeiles *e* entspricht dabei der Stromstärke. Wird der Kristall wie in der oberen Kurve der Fig. 7 in der Nähe der linken Elektrode bei *L* bestrahlt, so entsteht ein Energiegefälle, das nach der anderen Elektrode zuerst langsam, dann steil abfällt. Dem entsprechend fließt ein verhältnismäßig großer Elektronenstrom *e*.

Verschiebt man jetzt die Stelle der Bestrahlung, wie in der mittleren Kurve, so bewegt sich auch ein gewisser Bruchteil der Elektronen jetzt zur linken Elektrode, der Gesamtstrom vermindert sich also.

Wird die Kristallmitte bestrahlt, so daß ein symmetrisches Energiegefälle nach beiden Elektroden zu entsteht, so heben sich die Elektronenverschiebungen, die jetzt nach beiden Seiten gleich groß sind, in ihrer Wirkung nach außen gerade auf (untere Kurve).

D. Elektrizitätsbewegung durch auftreffende Elektronen in Bleiglanzeinkristallen.

Die Versuche zu einer Elektronenauslösung in Bleiglanz durch Licht und durch Wärme legen nahe, auch die Wirkung auftreffender Elektronen auf den Kristall zu untersuchen.

Die Versuchsanordnung hierzu ist aus der Fig. 8 zu ersehen. Die aus dem Glühdraht austretenden Elektronen werden im Hochvakuum durch

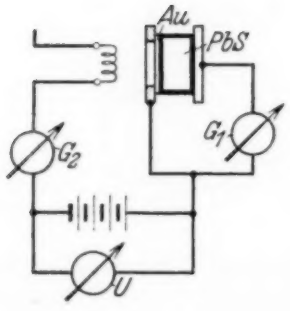


Fig. 8. Schaltung bei Beschießen des Kristalls mit Elektronen.

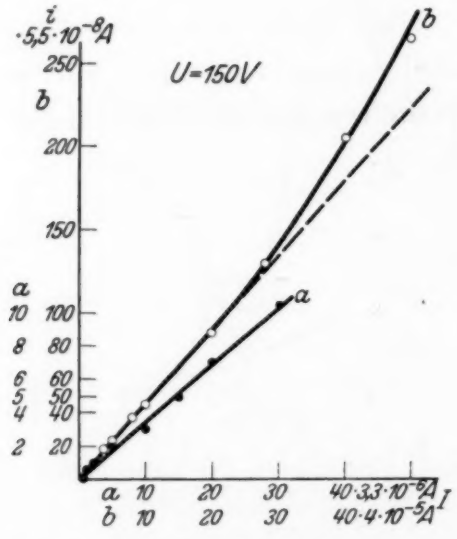


Fig. 9. Abhängigkeit des Kurzschlußstromes i vom Strom der auftreffenden Elektronen J.

die Spannung U beschleunigt und treffen auf eine dünne Goldschicht Au auf, die auf den Bleiglanz aufgedampft wurde. Das Galvanometer G_1 mißt den Kurzschlußstrom der durch die auftreffenden Elektronen im Kristall befreiten Elektronen. Mit dem Galvanometer G_2 wird der Strom der auftreffenden Elektronen gemessen.

Mit dieser Versuchsanordnung wurde einmal die Abhängigkeit des Elektronenstroms i im Kristall vom Strom J der auftreffenden Elektronen bei konstanter Spannung untersucht, zum anderen die Abhängigkeit von i von der Spannung U der auftreffenden Elektronen mit dem Strom J als Parameter.

Die Fig. 9 zeigt, daß für kleine auftreffende Ströme J der ausgelöste Elektronenstrom i proportional mit J ansteigt. Für Ströme J größer als $100 \cdot 10^{-6}$ Amp. nehmen jedoch die Ströme i etwas stärker als proportional zu. Diese Zunahme dürfte darin begründet sein, daß die auftreffenden Elektronen im Kristall noch sekundäre Elektronen auslösen.

Die Abhängigkeit des Stromes der ausgelösten Elektronen i von der Spannung U ist bei kleinen auftreffenden Strömen J der Spannung U nahezu proportional (Fig. 10). Für größere Ströme J, so für 30 und für $80 \cdot 10^{-5}$ Amp., steigen die Ströme i zunächst steil mit U an, biegen dann um, um daraufhin mit wachsender Spannung langsam weiter zu steigen. Es ist nicht wahrscheinlich, daß die Ströme i Sättigung erreichen.

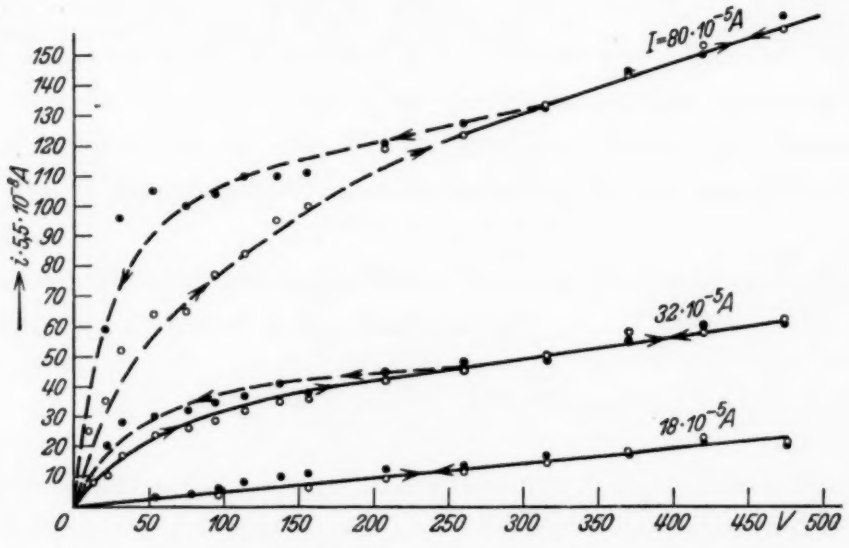


Fig. 10. Abhängigkeit des Kurzschlußstromes i von der Spannung U der auftreffenden Elektronen.
○ Spannungssteigerung. ● Spannungsabnahme.

Wie bei den Versuchen des vorigen Abschnitts sind auch hier ausgeprägte Nachwirkungserscheinungen festzustellen, die um so deutlicher werden, je größer J ist.

Da die Elektronenströme i im Kristall nicht der Energie $J\,U$ der auftreffenden Elektronen proportional sind, reicht ein gewöhnlicher Thermoeffekt an der Berührungsfläche Gold—Bleiglanz nicht aus zur Erklärung der durch die auftreffenden Elektronen entstehenden EMK. Wahrscheinlich tritt noch ein Kristallthermoeffekt hinzu. Schließlich ist auch eine unmittelbare Auslösung einer EMK durch die auftreffenden Elektronen in Betracht zu ziehen. Die Abweichungen der Kurven $i - U$ von der Proportionalität dürften auch zum Teil durch die Ausbildung von Raumladungen

im Kristall bei der Absorption der auftreffenden Elektronen verursacht werden[1]). Um diese Frage nach der Entstehung der EMK zu klären, muß der im Kristall absorbierte Anteil der auftreffenden Elektronen bekannt sein. Thermoeffekte an Grenzflächen lassen sich ausschließen, wenn man statt der Kurzschlußströme die Elektronenverschiebungen im Kristall mißt. Die Erzeugung einer EMK durch auftreffende Elektronen an Bleiglanz und an anderen Kristallen, wie Cuprit, soll daher noch eingehend untersucht werden.

Herrn Prof. Dr. A. Johnsen bin ich für die Überlassung der Kristalle zu großem Dank verpflichtet.

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur*: Neue Versuchsreihen haben gezeigt, daß man die Kurven $i - U$ in guter Annäherung durch Parabeln beschreiben kann.

Diamagnetische Suszeptibilität und Refraktion nach der Wellenmechanik.

Von **Bernhard Mrowka** in Königsberg i. Pr.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. November 1932.)

1. Die Suszeptibilität von H_2 wird wellenmechanisch aus universellen Konstanten in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet. — 2. Es wird ein neues Verfahren angegeben, um Ionen-Refraktionen und -Suszeptibilitäten aus meßbaren Größen zu berechnen.

§ 1. Einleitung. Zur Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität von Gasen gibt es eine Formel, welche van Vleck[1]) nach den Methoden der Quantenmechanik abgeleitet hat. Später fand Bitter[2]) in einfacher Weise nach der Wellenmechanik die gleiche Beziehung, indem er das homogene Magnetfeld $\mathfrak{H}$ in der Wellengleichung durch ein Vektorpotential $\mathfrak{A} = \frac{1}{2}[\mathfrak{H}, \mathfrak{r}]$ beschrieb und Störungsrechnung bis zur ersten Ordnung in $\mathfrak{H}$ anwandte.

Bezeichnet man das magnetische Moment des Systems bei einem Übergang vom i-ten in den k-ten Zustand mit

$$\mathfrak{M}_{ik} = \frac{e\,h}{4\,\pi\,m\,c\,a_0}\int \tilde{\psi}_i\,[\mathfrak{r}.\,\mathrm{grad}]\,\psi_k\,\mathrm{d}\tau$$

(e = Elementarladung, h = Wirkungsquantum, m = Masse des Elektrons, c = Lichtgeschwindigkeit, a_0 = 1. Bohrscher Wasserstoffradius), die Energien der Zustände mit E_i, E_k, ferner mir $\mathfrak{r}$ den Radiusvektor vom Schwerpunkt der Ladungsverteilung im Konfigurationenraum aus gerechnet, so ist die Suszeptibilität eines Atoms

$$\chi_0 = \frac{2}{3}\sum_k \frac{|\mathfrak{M}_{0\,k}|^2}{E_k - E_0} - \frac{e^2}{6\,m\,c^2}\int (\mathfrak{r}^2)\;\psi_0\,\tilde{\psi}_0\,d\tau. \qquad (1)$$

(die Volumensuszeptibilität ist $\varkappa = \mathfrak{N}_0 \cdot \chi_0$, wo $\mathfrak{N}_0$ die Anzahl Moleküle in 1 cm³ bedeutet).

Diese Formel von van Vleck bzw. Bitter unterscheidet sich von der klassischen (Langevin-Pauli) insofern, als in der klassischen Theorie nur der zweite Summand auftritt und der erste, wesentlich positive fehlt. Speziell für kugelsymmetrische Atome ist $\mathfrak{M}_{0\,k} = 0$; dann ergibt die Wellenmechanik genau das klassische Resultat.

---

[1]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **29**, 727, 1927; **30**, 27, 1927.
[2]) F. Bitter, Phys. ZS. **30**, 497, 1929.

Im Falle von Kugelsymmetrie läßt sich die wellenmechanische Formel auch anschaulich deuten. Wenn man nämlich mittels der Substitution $d\varphi^* = d\varphi - \frac{e}{2mc}\mathfrak{H}dt$ ein um die Feldrichtung rotierendes Koordinatensystem einführt, so transformiert sich das magnetische Glied in der Wellengleichung ($\mathfrak{A}$, grad ψ) auch bei beliebig zeitabhängigem Felde fort, während wegen der Kugelsymmetrie die potentielle Energie formal ungeändert bleibt.

Das bedeutet: Im rotierenden System gilt die ungestörte Wellengleichung, oder: der ungestörten Elektronenbewegung überlagert sich im Felde die klassische Larmorpräzession. Das ist also der gleiche Mechanismus wie in der klassischen Elektronentheorie.

Auch die Voraussetzung der Kugelsymmetrie ist in beiden Theorien gleich notwendig, wenn man den Einschaltvorgang des Feldes von $\mathfrak{H} = 0$ bis zu einem beliebigen Endwert verfolgen will. In der Wellenmechanik, damit die potentielle (elektrostatische) Energie bei der Transformation invariant bleibt, in der klassischen Theorie [vgl. die von Lorentz[1]) gegebene Ableitung], damit die Mittelwerte $\overline{y^2}\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y}$ und $\overline{x^2}\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x}$ zu $\overline{x^2}$ rot $\mathfrak{E} = -\overline{x^2}\cdot\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}$ zusammengefaßt werden können.

Verzichtet man dagegen auf das Studium des Einschaltvorgangs, wozu man bei alleiniger Betrachtung des endgültigen statistischen Gleichgewichts auch berechtigt ist, so braucht man in der klassischen Theorie natürlich nicht Kugelsymmetrie vorauszusetzen.

Einen geringeren Verzicht bedeutet es, anstatt den Einschaltvorgang am Einzelteilchen den Mittelwert der Bewegungen vieler Teilchen während des Einschaltvorgangs zu studieren. Das ist bei Teilchen, die sich in einem Zentralfeld bewegen, auch dann möglich, wenn die Bahnen nicht Kugelsymmetrie besitzen, bedeutet aber im Grunde genommen doch wieder Zurückführung auf ein kugelsymmetrisches Gebilde.

Im Falle von nichtkugelsymmetrischen Atomen und Molekülen ist die anschauliche Deutung der wellenmechanischen Formel nicht so offenbar. Man wird aber bei einem Vergleich mit der entsprechenden Formel für die elektrische Polarisierbarkeit den ersten Summanden in (1) als Deformation der Elektronenhülle durch das Magnetfeld deuten können, welche im Felde ein quasi „paramagnetisches" Moment erzeugt und den reinen Diamagnetismus vermindert. Den zweiten Summanden in (1) hätte man natürlich wieder als Larmorpräzession anzusprechen.

---

[1]) H. A. Lorentz, Theory of Electrons. Leipzig 1909. § 104.

§ 2. Berechnung der Suszeptibilität von molekularem Wasserstoff und Edelgasen nach der van Vleckschen Formel. Die Formel (1) von van Vleck und Bitter soll uns nun dazu dienen, Suszeptibilitäten theoretisch, also außer aus den universellen Konstanten e, m, h, c, $\mathfrak{N}_0$ nur aus theoretisch gefundenen Daten zu berechnen. Für Moleküle ist das vorläufig nur bei H_2 möglich. Als die Formel (1) abgeleitet wurde, ging auch das nicht, da man damals nur den Grundzustand von H_2 kannte. Inzwischen sind aber die wichtigsten angeregten Zustände von Kemble und Zener[1]) und Hylleraas[2]) berechnet worden, so daß wir imstande sind, auch den noch fehlenden ersten Summanden in (1) zu berechnen.

Wir benutzen näherungsweise als Eigenfunktionen die von Heitler-London und Kemble-Zener. Als Kernabstand ergibt sich nach Hylleraas $1{,}35\,a_0$. Man findet dann durch Quadratur[3]):

$$\int (\mathfrak{r}^2)\, \psi_0\, \bar{\psi}_0\, d\tau = 5{,}59\, a_0^2$$

und daraus als den Teil der Volumensuszeptibilität, der von der Larmorpräzession herrührt:

$$\varkappa_L = -\,2{,}00_7 \cdot 10^{-10}.$$

Die weitere Rechnung zeigt, daß die Komponente in der Kernverbindungslinie von $\mathfrak{M}_{1k}$ stets verschwindet, es kommen außerdem nur solche Eigenfunktionen in Frage, welche den Faktor $e^{\pm i\varphi}$ enthalten. Nach Kemble-Zener ergeben sich dann je vier für jede Hauptquantenzahl des angeregten Atoms im Molekül. Da die Werte für $\mathfrak{M}_{1k}$ mit wachsendem k rasch abnehmen, haben wir uns auf die zwei- und dreiquantigen Elektronenzustände beschränkt. Als Energiewert wurde für den Grundzustand $E_1 = -\,2{,}34$ Rh (Hylleraas) benutzt, für die höheren Zustände mangels genauerer Daten die Summe der Energien zweier ungestörter Atome $E_k = (-\,1 - 1/k^2)$ Rh, welche von dem wirklichen Werte wohl nicht besonders stark abweichen. Schließlich ist noch zu beachten, daß die Eigenfunktionen auf 1 normiert werden müssen.

So findet man für den auf die Deformation entfallenden Anteil der Volumensuszeptibilität:

$$\varkappa_D = 0{,}13_2 \cdot 10^{-10}.$$

Dieser Beitrag stellt also nur eine kleine Korrektion gegenüber dem ersten dar und rechtfertigt nachträglich die geringe Unsicherheit der be-

[1]) E. Kemble u. C. Zener, Phys. Rev. **33**, 512, 1929.
[2]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **79**, 739, 1931.
[3]) Der Kürze halber sind die ganz einfach verlaufenden Einzelrechnungen hier nicht besonders ausgeführt.

nutzten Energiewerte sowie ein möglicherweise zu frühes Abbrechen der Summe $\sum_k$ beim dreiquantigen Zustand.

Wir erhalten somit für die Volumensuszeptibilität des molekularen Wasserstoffs unter alleiniger Benutzung von theoretischen Daten und universellen Konstanten

$$\varkappa = -1{,}87_5 \cdot 10^{-10},$$

während

$$\varkappa = -1{,}65 \cdot 10^{-10}\,[1])$$

gemessen wurde.

Der Unterschied dieser Zahlen (14%) wird wohl im wesentlichen daher kommen, daß die Heitler-Londonsche Eigenfunktion nur eine allererste Näherung darstellt. Das macht sich bei der Berechnung des Trägheitsmomentes der Elektronen natürlich besonders stark bemerkbar, weil die Entfernung quadratisch eingeht und in größeren Entfernungen die Ladungsverteilung ungenau (wahrscheinlich zu groß) wiedergegeben wird. Trotzdem liegt die erreichte Genauigkeit immer noch in den Grenzen dessen, was man von einem so groben Näherungsverfahren erwarten darf.

Die theoretische Berechnung der Suszeptibilität gestaltet sich im Falle von kugelsymmetrischen Molekülen besonders einfach, weil man dort gemäß § 1 nur das Trägheitsmoment zu berechnen braucht, welches man aus der Ladungsverteilung durch Quadratur erhält. Unter Benutzung der numerischen Werte für die Ladungsverteilung nach Hartree[2]) für He und für die kugelsymmetrischen Ionen Na^+, Cl^-, Rb^+ hat Stoner[3]) folgende Werte für die Suszeptibilität eines Mols χ_M berechnet:

für	He	Na^+	Cl^-	Rb^+
$-\chi_M =$	1,90	5,5	40,4	$30{,}1 \cdot 10^{-6}$.

Für He ist experimentell $-\chi_M = 1{,}88 \cdot 10^{-6}$ gefunden[4]). Man sieht also, daß man ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung erhält, sobald man die Ladungsverteilung genau berechnen kann, wie es für He durch Hartree getan wurde. Die Ionensuszeptibilitäten sind experimentell nicht direkt meßbar, man kann also zunächst noch nicht entscheiden, ob die berechneten Werte richtig sind. Nun ist aber anzunehmen, daß die Summe der Suszeptibilitäten von Na^+ und Cl^- die Suszeptibilität von NaCl in Lösung ergeben muß. Diese würde sich theoretisch zu 45,9 berechnen, während experimentell 30,0 gefunden

[1]) Landolt-Börnstein, I. Ergänzungsbd. S. 665; II. Ergänzungsbd. S. 1144.

[2]) D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 111, 426, 1928.

[3]) E. C. Stoner, Proc. Leeds Phil. Soc. **1**, 484, 1929.

[4]) Landolt-Börnstein, a. a. O.

ist. Hieraus folgt, daß mindestens einer der beiden theoretischen Werte ungenau ist. Wie sich später auf Grund einer anderen Methode ergeben wird, ist χ_{Na^+} wahrscheinlich richtig berechnet, dagegen χ_{Cl^-} bedeutend zu groß. Tatsächlich gibt Hartree selbst an, daß die von ihm berechnete Ladungsverteilung im Falle von Cl^- für größere Entfernungen vom Mittelpunkt recht ungenau ist. Da aber gerade diese größeren Entfernungen für die Berechnung des Trägheitsmomentes einen sehr großen Beitrag liefern, liegt hier wohl der Grund für die Unstimmigkeit. Um einen Rechenfehler kann es sich bei Stoner ebenfalls nicht handeln, da Verfasser die Berechnungen wiederholt hat und bis auf wenige Prozente, die bei der numerischen Quadratur immer vorkommen können, die gleichen Zahlen wie Stoner erhielt. Der Wert 30,1 für Rb^+ ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert 27,8, der nach einer unten beschriebenen anderen Methode gefunden wurde.

§ 3. Berechnung von Suszeptibilitäten und Refraktionen für Ionen aus experimentellen Daten. Da von den Edelgasen und kugelsymmetrischen Ionen bisher nur die Ladungsverteilungen für He, Na^+, Rb^+ und Cl^- berechnet worden sind, ist hiermit die Reihe der absolut berechenbaren Suszeptibilitäten zu Ende.

Wir wollen daher Ionensuszeptibilitäten, die direkt nicht meßbar sind, aus anderweitig beobachtbaren Größen berechnen und zwar nach einer neuartigen Methode. Dabei erhalten wir gleichzeitig auch Werte für die Ionenrefraktionen R bzw. die Ionenpolarisierbarkeiten γ (wegen $R = \frac{4\pi N_0}{3}\gamma$, $N_0 = 60{,}6 \cdot 10^{22}$), welche gleichfalls nicht direkt meßbar sind. Die direkt beobachtbaren Größen, welche wir benutzen werden, sind die an Salzlösungen gemessenen Suszeptibilitäten und Refraktionen für Anionen und Kationen zusammen. Hieraus gewinnen wir durch Zerlegung die Werte für Anionen und Kationen einzeln.

Für die Ionensuszeptibilitäten ist eine solche Zerlegung bereits von Joos[1]) gemacht worden, indem er annahm, daß sich die Suszeptibilitäten ähnlich gebauter Ionen nach den Vorstellungen der Bohrschen Theorie umgekehrt proportional den Kernladungszahlen verhalten. Nachdem er einmal diese Zerlegung auf ein Anion und Kation angewandt hat, gewinnt er die Werte für andere Ionen durch Subtraktion.

Die einzelnen Ionenrefraktionen sind von Fajans und Joos[2]) gleichfalls schon angegeben worden. Auch hier wurde der Wert eines bestimmten

[1]) G. Joos, ZS. f. Phys. **19**, 347, 1923.
[2]) K. Fajans u. G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1923.

Ions durch Abschätzungen erhalten und die anderen aus diesem durch Subtraktion. Als Ausgangspunkt diente ihnen Na^+, für das gefunden wurde $0{,}39 < R_{Na^+} < 0{,}72$. Als wirklicher Wert wurde zunächst das Mittel aus beiden Grenzen 0,55 genommen, wovon wegen einer die Beobachtung verfälschenden Deformation der Wassermoleküle nochmals etwa 0,3 abzuziehen war, so daß schließlich $R_{Na^+} = 0{,}200$ angenommen wurde. Wie man sieht, ist der Spielraum in der Abschätzung noch ziemlich beträchtlich, also auch die Genauigkeit nicht besonders groß.

Beide Zerlegungsmethoden, sowohl die für die optischen als auch für die magnetischen Größen, leiden unter dem gemeinsamen Übelstand, daß alle Werte miteinander zusammenhängen, so daß, wenn der Ausgangswert ungenau ist, auch alle anderen Zahlen falsch sind. Das scheint tatsächlich bei den Suszeptibilitäten der Fall zu sein, wie sich gleich zeigen wird.

Wir können nun die Zerlegung in anderer Weise vornehmen. Für kugelsymmetrische Atome, also Edelgase und Ionen, haben nämlich Kirkwood[1]) und danach Vinti[2]) eine wichtige Beziehung zwischen der diamagnetischen Suszeptibilität und der Polarisierbarkeit gefunden. Wenn man mit χ_M die Suszeptibilität eines Mols bezeichnet, mit n die Anzahl Elektronen in einem Atom bzw. Ion, mit N_0 die Avogadrosche Zahl $60{,}6 \cdot 10^{22}$, so lautet diese Beziehung zwischen einer magnetischen und einer optischen Größe

$$\chi_M = -\frac{e^2 N_0 a_0^{1/2}}{4 m c^2} \sqrt{n\gamma}.$$

Daß dieser Zusammenhang tatsächlich besteht, zeigt Kirkwood, indem er für He, Ne, Ar die aus der gemessenen Polarisierbarkeit berechneten Suszeptibilitäten mit den direkt gemessenen vergleicht und gute Übereinstimmung findet. Kirkwood findet ferner, daß auch H_2, also ein nicht kugelsymmetrisches Molekül, der gleichen Beziehung genügt; desgleichen gilt sie auch für Cl_2, wie Verfasser nachgerechnet hat, doch geht diese Gültigkeit für H_2 und Cl_2 nicht aus der Ableitung, die sich auf Kugelsymmetrie beschränkt, hervor, so daß es noch dahingestellt bleibt, ob dieser Zusammenhang im Falle nicht kugelsymmetrischer Moleküle nur zufällig ist oder nicht.

Wendet man Kirkwoods Beziehung dagegen auf Ionen an, die ja auch kugelsymmetrisch sind, so zeigt sich, daß die optischen Werte nach Fajans und Joos und die magnetischen Daten nach Joos ihr nicht genügen. Wir schließen daraus, daß mindestens eine der beiden Zerlegungsmethoden ungenügend ist, und zwar ist es, wie wir später sehen werden,

[1]) J. G. Kirkwood, Phys. ZS. **33**, 57, 1932.
[2]) J. P. Vinti, Phys. Rev. **41**, 813, 1932.

die für die Suszeptibilitäten. Das bedeutet also, daß Fajans und Joos bei ihrer optischen Zerlegung den richtigen Mittelwert einigermaßen getroffen haben, daß dagegen Joos bei seiner Zerlegung der Suszeptibilitäten nur zu rohen Näherungen geführt wird. Selbst wenn man die von Ikenmeyer[1]) erhaltenen genaueren Meßergebnisse über Ionensuszeptibilitäten benutzt, bleiben die Unstimmigkeiten bestehen.

Deshalb benutzen wir die Kirkwoodsche theoretisch begründete Beziehung zu einer neuen und wohl einwandfreieren Zerlegung der an Salzlösungen gemessenen Daten in die Einzelwerte für Ionen.

Es ist nämlich aus der gemessenen gemeinsamen Refraktion der in stark verdünnter Lösung als getrennt anzunehmenden Anionen und Kationen $\gamma_+ + \gamma_-$ bekannt, aus der gemeinsamen Suszeptibilität $\chi_+ + \chi_-$. Ferner gilt, solange die Ionen wirklich Kugelsymmetrie besitzen und nicht gegenseitig oder durch das Lösungsmittel deformiert werden, die Kirkwoodsche Formel

$$\chi_+ = -\frac{e^2 N_0 a_0^{1/2}}{4 m c^2} \sqrt{n_+ \gamma_+}$$

für das Kation und eine entsprechende Gleichung für das Anion. Aus diesen vier Gleichungen sind die gesuchten Einzelwerte einfach zu bestimmen.

Wir haben das für eine Anzahl von Salzen getan, unter Benutzung der Refraktionswerte von Heydweiller[2]) und Mitarbeitern, sowie der Suszeptibilitäten für dieselben Salze nach Ikenmeyer[1]).

Weil die Gleichungen quadratisch sind, erhält man natürlich immer zwei Werte für jede Ionensuszeptibilität und ebenso für jede Ionenpolarisierbarkeit. Die Entscheidung zwischen diesen läßt sich aber in jedem Falle treffen.

Entweder kann man wegen des Zusammenhanges der Polarisierbarkeit und der Elektronenverschiebbarkeit gewisse Ungleichungen aufstellen, wie z. B. bei RbBr etwa $\gamma_{Rb^+} < \gamma_{Br^-}$, mittels derer sich die richtige Auswahl aus den Werten treffen läßt. Oder man kann schließen, daß die aus verschiedenen Salzen berechneten Werte ein und desselben Ions übereinstimmen müssen. Beispielsweise findet man bei Cl^- aus fünf verschiedenen Salzen für $-\chi_M \cdot 10^6$:

entweder:	24,9	25,0	22,8	23,9	23,1
oder:	15,1	6,56	11,0	9,15	15,8

Aus dieser Gegenüberstellung geht ohne weiteres hervor, daß die Werte in der ersten Zeile die gültigen sein müssen, ferner erfüllen auch nur diese die erwähnten Abschätzungen.

[1]) K. Ikenmeyer, Ann. d. Phys. **1**, 169, 1929.
[2]) A. Heydweiller, Phys. ZS. **26**, 526, 1925.

Nachdem aber einmal diese Entscheidung über die Zweideutigkeit getroffen ist, sind alle Werte voneinander unabhängig. Man braucht sich also nicht wie bei den früheren Zerlegungsmethoden auf die Güte der Ausgangszerlegung zu verlassen, sondern jeder Wert eines Anions ist unabhängig von den Resultaten für andere Anionen, und analog ist es bei den Kationen.

§ 4. Ergebnisse für die Ionensuszeptibilitäten und Ionenrefraktion. Die Resultate bei zwölf Salzen zeigt folgende Tabelle für $-\chi_M \cdot 10^6$:

	Cl^-	Br^-	J^-	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Mg^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}
$-\chi_M \cdot 10^6$	24,9					11,0				
	25,0									24,0
	22,8				7,30					
	23,9								18,2	
	23,1							3,46		
		40,72			2,54					
		37,3					27,8			
		41,75				10,84				
		39,39		- 1,99						
			61,3		- 0,92					
			64,26			3,29				
			58,6	- 2,97						
Im Mittel	23,7	39,8	61,4	- 2,48	2,94	8,38	27,8	3,46	18,2	24,0

Zur besseren Übersicht sind die Molsuszeptibilitäten der Ionen in Fig. 1 noch einmal graphisch als Funktion der Kernladungszahl aufgetragen.

Die Punkte stellen die Werte aus der Tabelle dar. Ferner sind noch die von Kirkwood[1]) für Edelgase aus deren Polarisierbarkeit berechneten Suszeptibilitäten eingetragen. Die Werte für Li^+, Ca^{++} und Cs^+, die nur indirekt berechnet werden konnten, sind durch Kreuze bezeichnet. Für die Salze mit den betreffenden Kationen liegen nämlich entweder nur optische oder nur magnetische Messungen, aber niemals beide gleichzeitig vor. Wir haben daher z. B. aus χ_{CsJ} durch Subtraktion des Mittelwertes von χ_{J^-} einen „magnetischen" Wert für χ_{Cs^+} berechnet, andererseits aus γ_{CsCl} durch Subtraktion von $\overline{\gamma_{Cl^-}}$ über die Kirkwoodsche Formel einen „optischen" Wert für χ_{Cs^+}. Analog bei Ca^{++} und F^-.

Man sieht in Fig. 1 zunächst, daß die nach dem periodischen System zu erwartende Reihenfolge: Halogen, Edelgas, Alkali, Erdalkali tatsächlich herauskommt, im Gegensatz zu den Angaben von Joos und Ikenmeyer über die Ionensuszeptibilitäten, wo die Edelgase teils zwischen Alkali- und Erdalkaliionen liegen.

[1]) a. a. O.

Ferner fällt die relativ geringe Streuung in den Werten der Halogenionen auf, trotzdem die Einzelwerte voneinander ganz unabhängig sind, ein Zeichen, daß Kirkwoods Beziehung wenigstens in großer Annäherung erfüllt sein dürfte. Daß dennoch, namentlich bei den kleineren Ionen Na^+, K^+, größere Abweichungen vorkommen, liegt wohl in erster Linie an einer gewissen Unsicherheit besonders der magnetischen Messungen, welche in die Rechnung quadratisch eingehen. Bereits eine geringe Abänderung der vorliegenden Daten von Ikenmeyer bewirkt eine gröbere Änderung der Ionensuszeptibilitäten. Auch das Auftreten eines positiven Wertes für Li^+- und einen Na^+-Wert ist wohl auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Schließlich ergibt sich für drei Salze LiCl, $BaBr_2$, BaJ_2 eine komplexe Lösung der vier Gleichungen, so daß diese Salze nicht berücksichtigt werden konnten. Dies scheint ebenfalls durch ein wenig unsichere Werte der experimentellen Daten bewirkt zu sein. Doch ist es andererseits auch nicht ausgeschlossen, daß die möglichen Abweichungen von der Kugelsymmetrie gerade bei diesen Salzen besonders störend wirken und somit die Anwendung der Kirkwoodschen Beziehung von vornherein ausschließen.

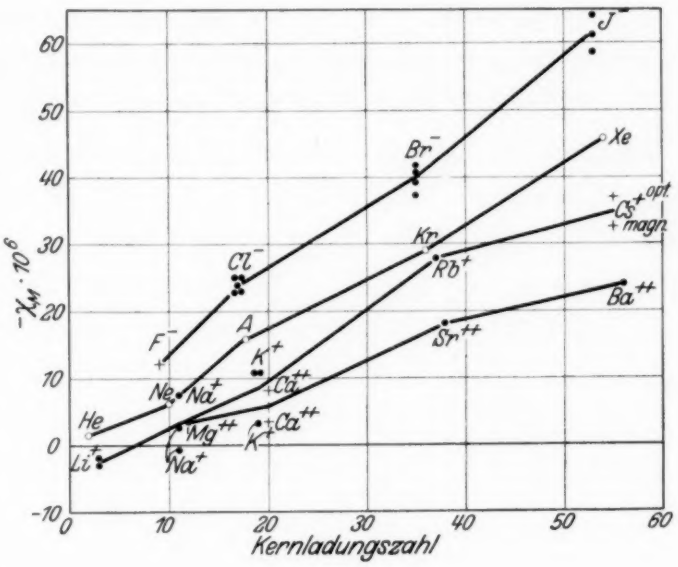


Fig. 1.

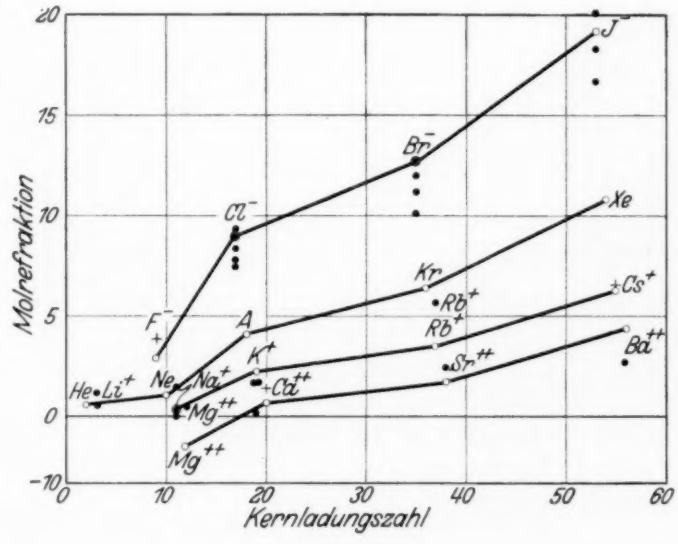


Fig. 2.

In Fig. 2 sind die aus den Zahlen der Tabelle berechneten Ionenrefraktionen als Funktion der Kernladungszahl graphisch dargestellt.

Die Punkte sind die Werte nach unserer Zerlegungsmethode, die Kreuze die oben erwähnten indirekt ermittelten Zahlen, und die Kreise die von Fajans und Joos angegebenen Ionenrefraktionen für die D-Linie. Diese wären zum Vergleich mit unseren Werten eigentlich noch auf unendlich lange Wellen zu extrapolieren, doch kann diese Korrektion nur geringfügig sein. Im allgemeinen stimmen unsere Werte mit denen von Fajans und Joos überein.

§ 5. Modellmäßige Berechnung von Edelgas- und Ionensuszeptibilitäten. Zum Schluß wollen wir zeigen, wie man auf Grund des einfachen Atommodells nach der Bohrschen Theorie ein überraschend gutes Resultat für die Suszeptibilitäten von Edelgasen und Ionen erhalten kann.

Wir setzen von dem Atom voraus, daß jedes der Elektronen sich so verhält, als ob es allein in dem Atom vorhanden und nicht durch die anderen gestört wäre. Ferner sollen sich alle Elektronen gleicher Energie im gleichen Abstand vom Atommittelpunkt bewegen. Und zwar nach der Bohrschen Theorie die innersten Elektronen im Abstand des ersten Bohrschen Radius

$$\frac{a_0}{z} = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}\frac{1}{z},$$

wo z die Kernladungszahl bedeutet und a_0 den ersten Bohrschen Radius für Wasserstoff $= 0{,}532 \cdot 10^{-8}$ cm bezeichnet. Das (mittlere) Abstandsquadrat eines solchen K-Elektrons ist also a_0^2/z^2. (Diese Tatsache ist die Grundlage der Zerlegung der Ionensuszeptibilität nach Joos.) Für die nächsthöheren L-Elektronen ist nun erstens zu berücksichtigen, daß für sie die wirksame Kernladungszahl nicht mehr z ist, sondern wegen der Abschirmung durch die K-Schale nur noch $z - 2$. Zweitens ist ihr Kernabstand nicht mehr $\frac{a_0}{z-2}$, sondern $\frac{a_0}{z-2} \cdot 2^2$ wegen der höheren Energie, auch wieder nach der Bohrschen Theorie. Das Abstandsquadrat eines L-Elektrons ist demnach $\frac{a_0^2 \cdot 2^4}{(z-2)^2}$ und das der ganzen L-Schale achtmal so groß.

In der dritten Schale ist der Kernabstand entsprechend $\frac{a_0}{z-2-8} \cdot 3^2$ und so fort für noch höhere Schalen.

Wir erhalten so für die Summe aller Abstandsquadrate:

$$\Sigma r^2 = a_0^2 \left\{ \frac{2}{z^2} + \frac{8}{(z-2)^2} \cdot 2^4 + \frac{8}{(z-10)^2} \cdot 3^4 + \frac{18}{(z-18)^2} 4^4 + \cdots \right\}.$$

Setzt man diesen Wert in die Formel für die Suszeptibilität kugelsymmetrischer Atome

$$\chi_M = -\frac{e^2 N_0}{6 m c^2} \Sigma r^2$$

ein, so erhält man für die verschiedenen Atomsuszeptibilitäten (pro Mol gerechnet) Werte, die in Fig. 4 als Funktion der Kernladungszahl dargestellt sind.

Zum Vergleich sind in Fig. 3 die Mittelwerte aus den Zahlen in Fig. 1 im gleichen Maßstab nochmals gezeichnet.

Wie man sieht, gibt diese ganz rohe Überlegung bereits den ungefähren Wert und den relativen Gang der tatsächlichen Ionen- und Edelgassuszeptibilitäten recht gut wieder.

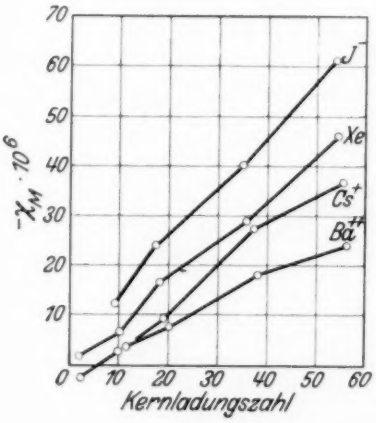


Fig. 3.

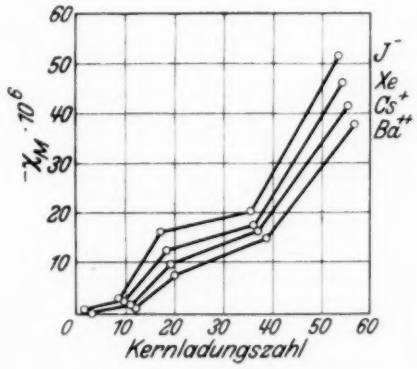


Fig. 4.

Zusatz bei der Korrektur. Neuerdings hat G. Pesce[1]) die bisher noch nicht genügend genau bekannte Molrefraktion von $CaCl_2$ zu 18,84 gemessen, allerdings nicht für unendlich lange Wellen, sondern für die D_3-Linie des Na. Hieraus und aus der Suszeptibilitätsmessung von Ikenmeyer berechnen wir nach der in § 3 angegebenen Methode $\chi_{Ca^{++}} = -0{,}37 \cdot 10^{-6}$ und $\chi_{Cl^-} = -25{,}4 \cdot 10^{-6}$. Der Wert für Cl^- stimmt mit den in Fig. 1 angegebenen, aus anderen Salzen berechneten gut überein. Dagegen zeigt der Wert für Ca^{++}, daß die früher indirekt berechneten Ca^{++}-Werte noch verhältnismäßig ungenau sind.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Gans für sein ständiges wohlwollendes Interesse an meiner Arbeit sowie für zahlreiche Anregungen herzlich zu danken.

Ferner danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Königsberg i. Pr., II. Physikalisches Institut, 24. November 1932.

[1]) G. Pesce, ZS. f. phys. Chem. (A) **160**, 295, 1932.

Der Einfluß der photographischen Entwicklungsfehler (Saum-Effekt) in der Spektrogrammetrie, insbesondere bei Bandkantenmessungen.

Von **H. Seemann,** Freiburg i. Br.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1932.)

Der Einfluß der vom Verfasser im Jahre 1909 und 1914 untersuchten Entwicklungsfehler von Streifen und Bandkanten photographischer Platten wird weiter geprüft, die damaligen Schwärzungsmessungen mit Mikrophotometerkurven verfeinert und die seinerzeit erfolgten Hinweise auf die Bedeutung der Erscheinung in der quantitativen Spektroskopie durch Beispiele aus der Röntgenspektroskopie erweitert.

Bei der Entwicklung photographischer Platten in den üblichen Gefäßen treten bekanntlich physikalische Erscheinungen auf, die eine gleichmäßig starke Entwicklung der ganzen Plattenfläche unmöglich machen. Aber auch an den Grenzen stark verschieden exponierter *kleiner* Felder erscheinen helle und dunkle Säume von großer Schärfe. Verfasser wies schon 1914 bei der erstmalig[1]) messenden Untersuchung und richtigen Deutung des Effektes auf die Bedeutung für die Photogrammetrie, insbesondere in der Spektroskopie hin. Erst in jüngster Zeit hat der Effekt auch auf diesem Gebiete Beachtung gefunden, aber unter fremdem Namen[2]). Die außerordentliche Stärke der Streifen und Säume und die groben Täuschungen, die sie hervorrufen können, scheinen jedoch weniger bekannt zu sein, vermutlich weil die Schwärzungsmessungen in der l. c.[1]) genannten Arbeit des Verfassers unbeachtet blieben.

Es schien daher lohnend, die Versuche zu wiederholen und dabei auch die Mikrostruktur der Schwärzungsfehler mit den neuesten Hilfsmitteln nachzuweisen und auszumessen. Es war seinerzeit nur ein Martenssches Polarisationsphotometer mit einem Gesichtsfeld von mehreren Quadratmillimeter benutzt worden und auch die direkte bildliche Wiedergabe ließ nur die Streifen deutlich erkennen, nicht aber die Feinstruktur der Feldränder.

---

[1]) H. Seemann, ZS. f. wiss. Photogr. **13**, 333—347, 1914.

[2]) E. v. Angerer, Wissenschaftliche Photographie. Leipzig 1931. Berliner-Scheel, Handwörterbuch der Physik. Berlin 1932. D. Coster u. J. Veldkamp, ZS. f. Phys. **70**, 314, 1931; W. Büssem u. B. Lange, ZS. f. Krist. (A) **82**, 476, 1932.

Die Fig. 1 zeigt wiederum eine im Standentwicklungsverfahren hervorgerufene lichthoffreie Platte, die zunächst gleichmäßig mittelstark exponiert wurde und auf die dann nach Aufpressen einer Papierschablone eine Anzahl

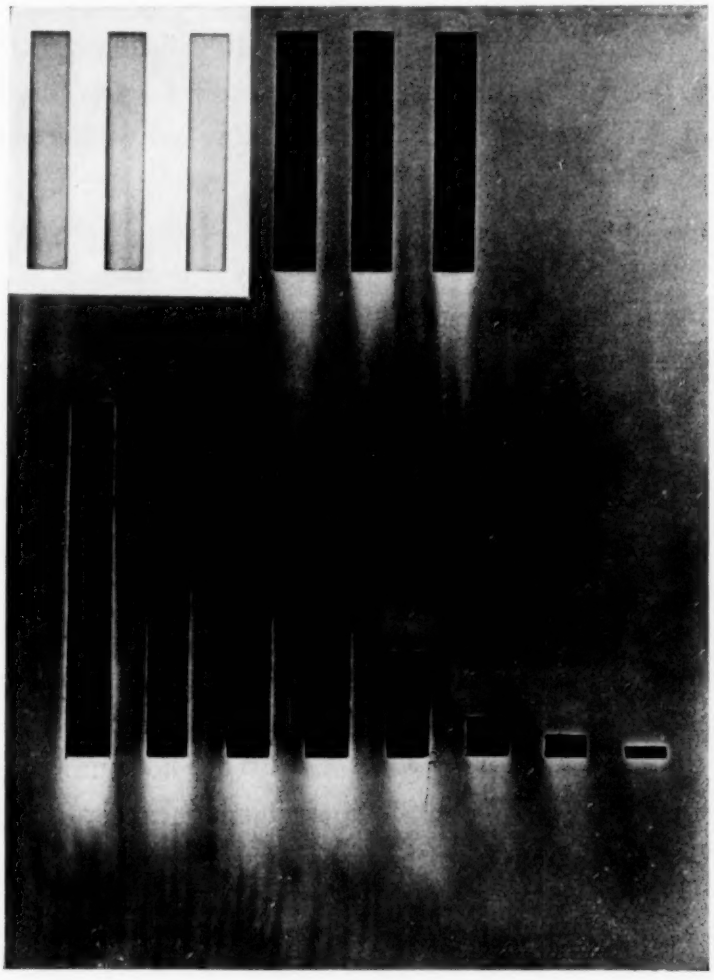


Fig. 1. Negativ-Reproduktion einer 9 : 12-Platte mit 11 sehr stark homogen exponierten Feldern auf mittelstark genau homogen exponiertem Hintergrund nach der Entwicklung mit Glycin-Standentwickler bei schräger Lage. In dem Ausschnitt oben links sind die drei oberen Felder nochmals wiedergegeben, nachdem sie durch Umkopieren auf einen kleinen Bruchteil ihrer Schwärzung gebracht wurden. Die Schwärzungskurve der Fig. 2 ist quer durch die unteren linken fünf Felder aufgenommen worden, aber in umgekehrter Reihenfolge von rechts nach links.

rechteckiger Felder sehr stark exponiert wurde. Das Bild widerlegt sofort den Einwand der optischen Überstrahlung oder der Lichtzerstreuung in der Emulsion an den Rändern der Felder, denn es sind keine dunkeln Säume außerhalb der tiefschwarzen Felder entstanden, sondern helle, in der Figur fast weiß erscheinende. Nur um die kleinsten Felder herum sind diese weißen Säume einigermaßen gleichmäßig stark. Unterhalb der großen Felder dagegen sind breite zentimeterlange Spuren der mit Reduktions-

produkten angereicherten und daher spezifisch schwereren, spontan absinkenden Entwicklerströmungen erkennbar, die sich bei den oberen drei Feldern in schmalere Äste gegabelt haben. Diese Gabelung, wie auch die feine Streifung am unteren Rande der Platte, ist dadurch entstanden, daß die Platte schräg mit der Schicht nach unten im Entwickler gestanden hat. Die Ströme der schweren Reduktionsproduktlösungen kriechen zwar, dem Wege des geringsten Reibungswiderstandes folgend, noch mehrere Zentimeter an der Platte entlang, lösen sich aber schließlich ganz von ihr ab und sinken wirbelbildend vertikal weiter, wobei sie sich im frischen Entwickler mehr und mehr auflösen, aber doch am Boden des Gefäßes zu einer mit Bromiden angereicherten Schicht anwachsen.

Bei der Entwicklungshemmung unter der Wirkung der Ströme spielt die Armut der verbrauchten Lösung an entwickelnden Salzen eine geringere Rolle als die spezifisch entwicklungsverzögernde Wirkung der durch den Entwicklungsvorgang gebildeten Bromide, insbesondere Bromkali. Diese Tatsache ergibt sich aus dem Umstand, daß Entwickler, die gegen Bromkalizusatz unempfindlich sind, auch die beschriebenen Aufhellungssäume in weit schwächerem Maße zeigen.

Das Auftreten der Strömung und damit der Verschleppung der bromidhaltigen Lösung von den stark mit dem Entwickler reagierenden Feldern auf die schwächer belichteten ist nun zwar bei Standentwicklung am auffallendsten, weil die Ströme einseitig gerichtet sind und, einmal in eine Bahn eingelaufen, in ihr bleiben. Sie sind aber auch bei starker Bewegung der Platte bei gewöhnlicher Schalenentwicklung in nächster Nähe der Feldränder (etwa bis 1 mm) ebenso intensiv wie bei Standentwicklung.

Dieser Umstand spricht noch nicht ohne weiteres dafür, daß die Diffusion in der stark gequellten (bis $^3/_4$ mm dicken) Emulsion für die Entstehung der sehr schmalen hellen Ränder maßgebend ist. Doch ist sie zweifelsohne stark beteiligt. Das zeigen in Fig. 1 die scharfen weißen Säume auch am oberen Rande der langen Streifen. Dort muß Diffusion gegen die Strömungsrichtung erfolgt sein. An den beiden kleinsten Feldern, wo die Vertikalströmung am schwächsten auftritt, ist die Saumwirkung sogar oben und unten gleich stark, ein Zeichen, daß hier wirklich die Diffusion vorwiegend als bewegende Kraft für den Transport der Bromide tätig war und erst in zweiter Linie die Konzentrationsströmung. Bei Schalenentwicklung ist naturgemäß der künstliche Strömungstransport weit wirksamer als die Diffusion im Innern der Schicht parallel der Oberfläche.

Oben links in Fig. 1 ist eine zweite Kopie der oberen drei schwarzen Streifen eingefügt, die etwa 100mal kürzer vom Zwischenpositiv der

Originalaufnahme kopiert wurde, so daß hier auch die innere Schwärzungsstruktur der oberen drei Felder zutage tritt. Man sieht deutlich, daß die Felder einen sehr schmalen schwärzeren Saum haben, der daher rührt, daß hier der frische Entwickler von außen her hinzutrat und kräftige Randschwärzung hervorrief, wobei er aber so schnell verbraucht wurde, daß er schon 1 mm weiter nach den Feldinnern zu ganz beträchtlich an Schwärzungswirkung nachließ.

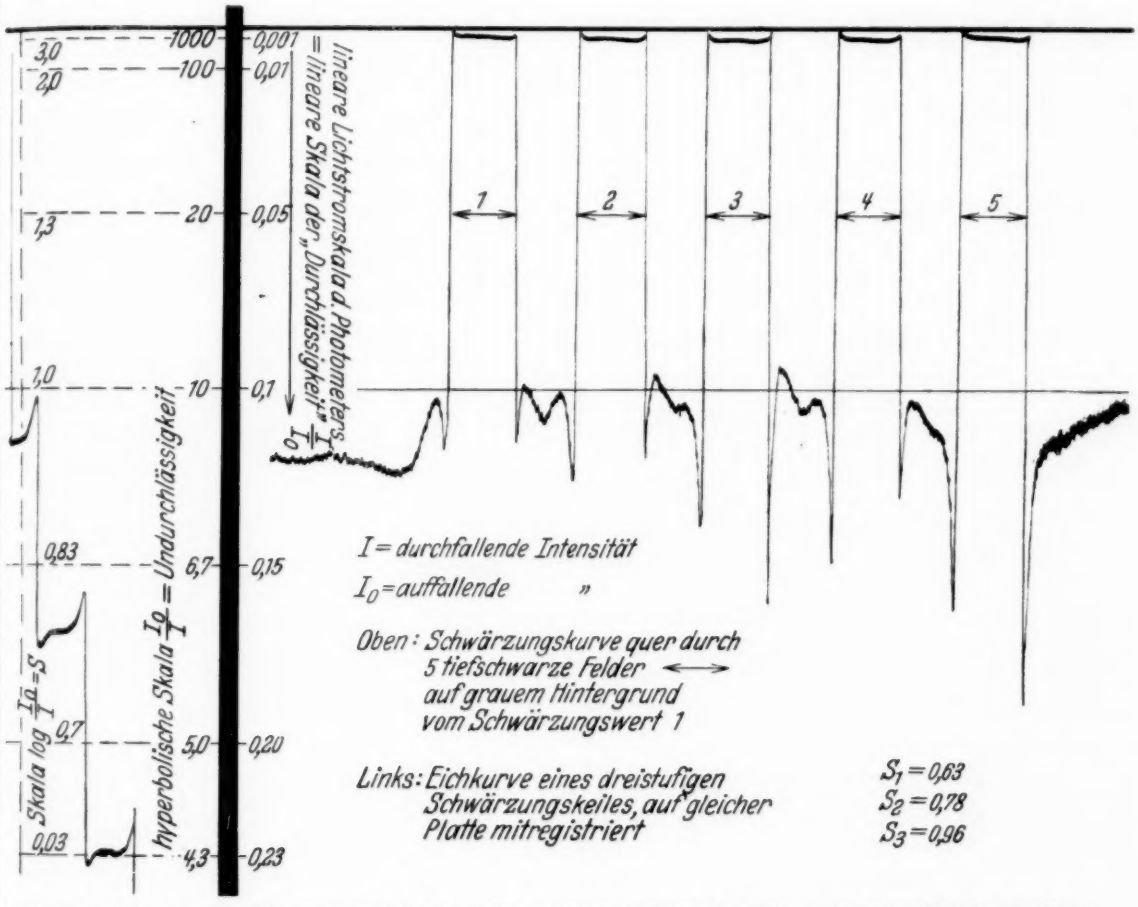


Fig. 2. Schwärzungskurven der fünf unteren linken Felder der Fig. 1 in umgekehrter Reihenfolge von rechts nach links aufgenommen. Das Feld 5 ist das größte links in Fig. 1, im untersten Viertel durchphotometriert. Die Verbindungslinien der Maxima und Minima sind aus dem bei Fig. 4 genannten Grunde eingetragen.

Keineswegs sind diese schwarzen Randlinien etwa die Produkte der optischen Überstrahlung, wie das Übereinstimmen der Breite der Felder mit den Schablonenausschnitten beweist. Außerdem erscheinen sie nur am oberen Teil der Felder, nicht an der Unterkante, wo die Strömung keinen frischen Entwickler zuführt.

Die mikrophotometrische Auswertung der Fig. 1 quer durch den unteren Teil der linken unteren fünf Felder zeigt Fig. 2, jedoch in umge-

kehrter Reihenfolge. Das in Fig. 2 mit der Zahl 5 gekennzeichnete Feld entspricht dem längsten schwarzen Rechteck links in Fig. 1.

Wenn die Entwicklungsstörungen nicht vorhanden wären, müßten fünf genau rechteckige Kurven auf der horizontalen Abszisse entstanden sein. Jede müßte die Form der Rechteckkurve der Fig. 3 besitzen. Statt dessen ist der Schwärzungsverlauf so ausgeartet, wie die gestrichelte Linie

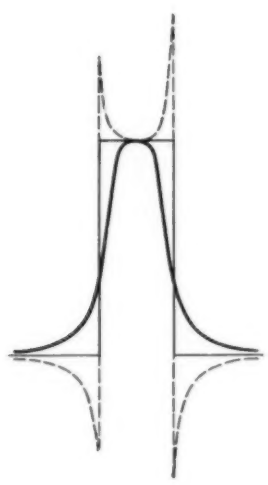


Fig. 3. Schematische Darstellung der Umformungen der *S*-Kurven praktischer und idealer Spektrallinienbilder durch den Saumeffekt. Eine ideale Spektrallinie (homogen lichtstark und absolut randscharf) erscheint auf dem Schwärzungsdiagramm bei ideal korrekter Entwicklung so, wie die dünn ausgezogene rechteckig gebrochene Kurve zeigt. Dieselbe Linie erscheint bei etwas stärkerer Exposition mit bromidempfindlichem Entwickler hervorgerufen so, wie der Gesamtverlauf der gestrichelten Kurve es zeigt, und wie es auf den tatsächlich ausgeführten Diagrammen der Fig. 2 und 4 klar hervortritt. Hieraus ergibt sich, daß eine gewöhnliche Spektrallinie von dem Intensitätsverlauf der dick ausgezogenen Kurve durch die Wirkung des Saumeffektes unter Umständen eine Form annehmen kann, die der ausgezogenen rechteckig gebrochenen Kurve nahekommt, also idealisiert erscheint.

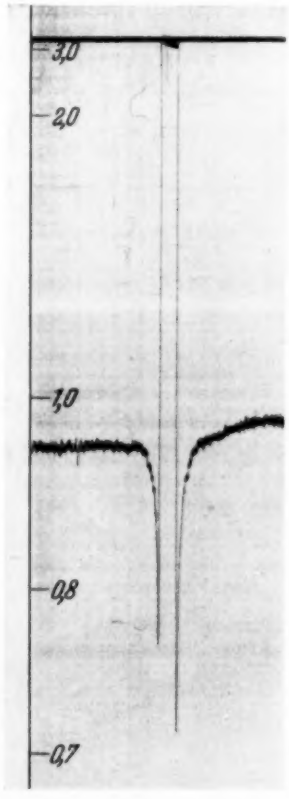


Fig. 4. Schwärzungskurve einer stark geschwärzten völlig randscharfen Spektrallinie auf grauem Hintergrund. Die Verbindungslinien der beiden kleinsten *S*-Werte mit den zugehörigen Höchstwerten sind eingetragen worden, da der Elektrometerfaden dank seiner minimalen Trägheit so schnell zwischen diesen Grenzwerten springt, daß er keine Schattenspur hinterläßt.

der Fig. 3 zeigt. Die Ecken der Rechteckkurve sind in der Ordinatenrichtung stark konvex überhöht.

Diese Wirkung ist entgegengesetzt der konkaven Abrundung der Ecken, wie sie z. B. bei der Spektrogrammetrie der Spektrallinien auftritt, wenn deren Strahlung nicht streng monochromatisch ist oder das Spektrometer unscharf abbildet. Die ideale Rechteckform der Linien wird in die bekannte abgerundete Kurvenform verwandelt, die in Fig. 3 eingetragen

ist. Die Abweichungen dieser Kurve von der Idealform sind nun, wie man erkennt, entgegengesetzt gleich den Abweichungen, die durch den Entwicklungseffekt entstehen. Der Entwicklungsfehler kann also unter besonders günstigen Umständen die reelle Unschärfe einer Spektrallinie bis zu einem hohen Grade aufheben, so daß eine beträchtliche Veränderung der wahren Kurvenform erfolgt. Auf jeden Fall wird eine für die einfachen spektralanalytischen Zwecke der Linienabstandsmessung unter Umständen erwünschte Veränderung der Kurvenform stattfinden.

Die unerläßliche Voraussetzung für einen so starken Entwicklungseffekt ist allerdings die reichliche Exposition der Linien. Die Linien müssen mindestens eine Schwärzung $S = 1$ besitzen, also 10% der auffallenden Lichtintensität durchlassen, und nicht zu schmal sein.

Welche beträchtlichen Werte der Saumeffekt annehmen kann, zeigt die S-Kurve einer 1 mm breiten Linie vom Schwärzungswert in Fig. 4. Der Hintergrund der Linie, der den Schwärzungswert 0,9 besaß, wurde in etwa 0,1 mm Entfernung vom Rande der Linie auf $S = 0{,}7$ geschwächt, hatte dort also eine etwa 80% höhere Lichtdurchlässigkeit. Bei Linienschwärzungen von etwa $S = 1$ beträgt diese Saumschwächung allerdings nur etwa 20%. Die ihr unmittelbar anliegende Schwärzungsverstärkung des inneren Saumes der Linie ist aber ungefähr gleich groß, so daß dennoch Unterschiede von 40% der Durchlässigkeit vorkommen.

In den Fig. 2 und 4 erscheinen diese inneren Säume viel zu niedrig, da die hohen S-Werte infolge der logarithmisch-hyperbolischen Skale des Photometers stark zusammenrücken. In Fig. 3 sind die S-Ordinaten linear aufgetragen. Die „Durchlässigkeits"-Skale ist dagegen auf den Photometerdiagrammen linear.

Die Gefahr der Vortäuschung von Schwärzungsmaxima durch den Entwicklungseffekt ist besonders groß bei der genauen quantitativen Photometrie von stark geschwärzten spektralen Bandkanten, z. B. bei der Untersuchung der Unstetigkeiten in Röntgenabsorptionsbanden.

Es ist zwar unwahrscheinlich, daß bei der Schalenentwicklung derartige *periodische* Unstetigkeiten entstehen, wie sie unter anderem von D. Coster und seinen Mitarbeitern gefunden wurden; doch ist die Möglichkeit, daß das einfache Maximum und Minimum zu beiden Seiten der Kante, wie es in den Fig. 1, 2 und 3 in höchster Stärke erschienen ist, auch auf kräftig exponierten Bandkantenaufnahmen nicht ganz zu vermeiden ist.

Das eigene Material des Verfassers über diese Frage wurde im Hinblick auf die zurzeit ganz besonders dringenden Wünsche der Schriftleitungen der physikalischen Fachzeitschriften zurückgestellt. Es muß einstweilen

genügen, daß der Effekt auf die Warnung des Verfassers vom Jahre 1914 nun tatsächlich berücksichtigt worden ist, wie es Coster und Veldkamp [l. c.] ausdrücklich schreiben, wenn auch mit anfechtbarer Nomenklatur. Wenn bei diesen Verfassern Fehlerquellen überhaupt vorliegen, so sind sie wohl eher in Interferenzerscheinungen zu suchen, die die absorbierenden Folien bei Anordnung zwischen zwei Spalten des Spektrometers hervorrufen, wie Verfasser an anderer Stelle[1]) ausführte. Es kommt die mit IIIa bezeichnete Anordnung hierfür in Frage.

Nachschrift.

(Eingegangen am 6. Januar 1933.)

Die Entwicklungsgeschichte des Saumeffektes verdient erwähnt zu werden. Er wurde allgemein beobachtet, sobald der bromidempfindliche Hydrochinonentwickler in Gebrauch kam. Empfindliche Störungen verursachte er jedoch erst bei der mit Glycinentwickler betriebenen Standentwicklung, die schon vor 1900 Eingang fand, und ganz unmöglich machte er die Ausübung der Walterschen Planliegeentwicklung von stark exponierten Platten mit organischem Entwickler, wenn der Entwickler nicht völlig stagnierte. Diese drei Tatsachen wiesen dem Verfasser den Weg zur experimentellen Feststellung der Ursachen des Effektes. Zunächst (1909)[2]) verfolgte er daher die Konzentrationsströmungen von ruhig liegenden und stehenden Platten, die den Deckel von 3 mm hohen mit Entwickler gefüllten Schalen bildeten. Die gewonnenen Resultate (Absinken der Reduktionsprodukte in die jeweils unten liegenden Teile der luftfrei gefüllten Küvette und dadurch hervorgerufene lokale Entwicklungsverzögerungen) wurden in der eingangs zitierten Arbeit des Verfassers (1914) systematisch weiter verfolgt und insbesondere auf die gewöhnliche Schaukelentwicklung in offener Schale ausgedehnt. Hierbei zeigte es sich, daß der Effekt in hohem Maße von der Heftigkeit des Schaukelns und der Richtung der künstlichen Strömung abhing. Damit wurde die Unmöglichkeit erwiesen, den Effekt quantitativ durch Formeln darzustellen, wie es Eberhard[3]) 1912 inzwischen versucht hatte, ohne die ältere Literatur zu erwähnen und ohne die Ursachen zu kennen oder einen physikalisch-chemischen Versuch ihrer Auffindung zu machen. Seine 1922 l. c. ausgesprochene

[1]) H. Seemann, Eine neue Röntgeninterferenzmethode für Vielkristalle. Phys. ZS. **33**, 755—763, 1932.

[2]) H. Seemann, Photographische Rundschau **23**, 104—106, 1909.

[3]) G. Eberhard, Phys. ZS. **13**, 288, 1912; Photograph. Korresp. **59**, 15—17, 1922.

Ansicht: „Der Verfasser (Eberhard) hat daher diese früher noch nicht bemerkte Eigentümlichkeit des photographischen Prozesses eingehend studiert und in allen Einzelheiten aufgeklärt, auch ein Mittel gefunden, sie zum Verschwinden zu bringen" bedeutet daher eine summarische Vernachlässigung der bis 1898 zurückgehenden und vom Verfasser l. c. 1914 zusammengestellten Literatur.

Den gleichen Fehler weisen auch die Arbeiten anderer Autoren der astronomischen Literatur auf, von denen hier nur einige genannt werden mögen[1]), insbesondere auch Walenkov, der 1930 die unzutreffende Benennung des Effektes eingeführt hat. In keiner dieser Arbeiten einschließlich der von Eberhard werden eigene physikalische Experimente erwähnt, die dem Zweck dienten oder dienen sollten, die Ursachen des seit Benutzung organischer Entwickler an sich bekannten Strömungs- und Diffusionseffektes experimentell zu erfassen und zu beeinflussen.

In der Tat sind Sternbilder wegen ihrer Kleinheit ja auch die denkbar ungeeignetsten Objekte zum Nachweis des an sich groben Effektes. Dagegen ist es bei Aufnahmen der Sonnenkorona, die mit organischen Entwicklern behandelt werden, unmöglich, den Effekt zu vermeiden, wohl aber sehr naheliegend, daß er gerade auf solchen Aufnahmen schon oft Phänomene in der Sonne, der Erdatmosphäre und den Instrumenten vorgetäuscht hat, die in Wirklichkeit in der vom Entwickler durchtränkten Emulsion vor sich gingen und hier vom Muskelspiel des Photographen weitgehend modifiziert wurden.

Freiburg i. Br., 22. Oktober 1932.

---

[1]) N. Walenkov, ZS. f. wiss. Photogr. **27**, 236—267, 1929; F. E. Ross, Astrophys. Journ. **53**, 349—373, 1921; S. Kostinsky, Mitt. Sternw. Pulkowo **2**, 1—28, 1907.

Über einige Potentialkurven des Quecksilberhydrids.

Von **Ragnar Rydberg** in Stockholm.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1932.)

Die Methode für die Konstruktion der Potentialkurven zweiatomiger Moleküle ist soweit verbessert worden, daß solche Kurven für HgH gezeichnet werden konnten. Hierdurch wurde eine quantitative Bestätigung der Theorie des Zerfalls des HgH-Moleküls durch Rotation erhalten. Schließlich wurde nach Konstruktion der Wellenfunktion die Intensitätsverteilung in $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$ sowie auch eine gegenseitige Störung zwischen den $^2\Pi$-Zuständen besprochen.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde nachgewiesen, wie es möglich ist, wenn die Energieverhältnisse bekannt sind, die Potentialkurven für zweiatomige Moleküle graphisch zu konstruieren. Durch eine von Oldenberg[2]) früher angegebene Methode war es möglich, die Breite einer solchen Kurve näherungsweise zu erhalten, aber die Kenntnis des für diese Bestimmung verwendeten Wirkungsintegrale genügt nicht, um Lage und Form der Kurve festlegen zu können. Bei einer solchen Berechnung werden aber nur die Werte der Kernschwingungsenergie des betreffenden Molekülzustandes verwendet. Um eine genauere Konstruktion zu erhalten, müssen auch die Ergebnisse der Rotationsanalyse herangezogen werden, und dies wurde in der obengenannten Arbeit durch eine graphische Berechnung des Trägheitsmomentes[3]) ausgeführt. Aus einer unrichtigen Kurve kann man so durch schrittweise Näherung eine Kurve erhalten, die richtige Werte von sowohl dem Wirkungsintegral als auch dem Trägheitsmoment für sämtliche bekannte Kernschwingungsniveaus gibt. Da eine solche Konstruktion vom Standpunkt der Quantenmechanik nur angenäherte Gültigkeit beanspruchen kann, so dürfte es von Interesse sein, durch Anknüpfen an andere Untersuchungen die Verwendbarkeit dieser Methode bestätigen zu können. Die Absicht ist bei der vorliegenden Arbeit gerade die, den Nachweis zu führen, daß die in solcher Weise konstruierten Kurven Ergebnisse mit sich bringen, die innerhalb der Fehlergrenzen mit anderen experimentellen Tatsachen übereinstimmen. Eine andere Weise der Bestätigung wäre ein Ver-

---

[1]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1931.
[2]) O. Oldenberg, ebenda **56**, 563, 1929.
[3]) Die betreffende Größe (I) wird durch die Gleichung

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{\mu} \cdot \overline{\left(\frac{1}{r^2}\right)}$$

bestimmt, wo $\overline{(1/r^2)}$ der zeitliche Mittelwert von $1/r^2$ ist.

gleich mit den Ergebnissen einer mehr eingehenden mathematischen Behandlung des Baues der Moleküle. Bis jetzt ist eine solche Behandlung nur für H_2 und H_2^+ durchgeführt worden. In einem Zusatz zu der Korrektur der früheren Arbeit wurde der Vergleich zwischen einer in oben angegebener Weise konstruierten Kurve mit einer von Hylleraas[1]) kürzlich berechneten Potentialkurve für den Normalzustand des Wasserstoffmoleküls ausgeführt. Die Übereinstimmung erwies sich als sehr gut[2]).

§ 1. Die Konstruktion kann aber bedeutend genauer als früher ausgeführt werden, wenn man die Kenntnis des Trägheitsmomentes nicht nur für $K = 0$, sondern auch für höhere Quantenzahlen ausnützt. Hierbei wird die momentane Rotationsenergie

$$B_e \frac{r_e^2}{r^2} (K + \tfrac{1}{2})^2$$

zu der reinen Kernschwingungskurve addiert, wodurch eine resultierende Potentialkurve für den betreffenden Rotationszustand erhalten wird. Aus der Lage der Spektralterme wird dann die gesamte Energie berechnet, wonach die richtige Lage und Form der Kurve in der vorhin angegebenen Weise durch graphische Messung des Wirkungsintegrals und des zeitlichen Mittelwertes von $1/r^2$ bestätigt werden kann. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurde $\overline{(1/r^2)}$ aus den Kombinationsdifferenzen $\Delta F(K)$ durch Division mit $K + {}^1/_2$ berechnet. Der so erhaltene Wert kann nämlich als eine Art effektiven B-Wertes betrachtet werden und folglich wird mit großer Genauigkeit erhalten:

$$\frac{\Delta F(K)}{K + \frac{1}{2}} = \frac{h}{2\pi^2 \mu} \overline{\left(\frac{1}{r^2}\right)}.$$

Bei der Konstruktion geht man am besten von einer Formel, z. B. der von Condon[3]), aus, die sowohl für den niedrigsten Teil der Kurve als auch für den inneren Kurvenast gute Werte gibt. Die Kurvenäste werden so ausgezogen, daß die früher genannten Bedingungen erfüllt werden. Da folglich der Kurvenast AB in der Fig. 1 als zuverlässig angesehen werden kann, wird durch Addition der Rotationsenergie der Ast $A_1 B_1$ für einen beliebigen Rotationszustand erhalten. Diese Kurve wird zu dem entsprechenden empirisch bekannten Energieniveau ausgezogen und die Form mit Hilfe

[1]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **71**, 739, 1931.

[2]) Auf Grund eines Mißverständnisses, worauf mich Herr Hylleraas freundlichst aufmerksam gemacht hat, wurde leider behauptet, daß in der Arbeit von Hylleraas der Vergleich zwischen den berechneten und experimentellen Werten der Dissoziationsarbeit nicht ganz richtig wäre.

[3]) E. U. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182, 1926.

des Wirkungsintegrales und Trägheitsmomentes geprüft. Wird die Rotationsenergie hiernach abgezogen, so erhält man den Ast BC, wonach dasselbe Verfahren, jetzt mit Hilfe des Astes ABC, für noch höhere Rotationszustände verwendet wird. In dieser Weise kann man durch schrittweise Konstruktion im allgemeinen das nächstfolgende Kernschwingungsniveau erreichen, wo eine neue Prüfung ausgeführt werden kann, wonach die Konstruktion in derselben Weise fortgesetzt wird. Der Verlauf kann also eingehender verfolgt werden, was besonders wertvoll ist, weil es a priori nicht zu erwarten wäre, daß die Kurve einen regelmäßigen Verlauf hat.

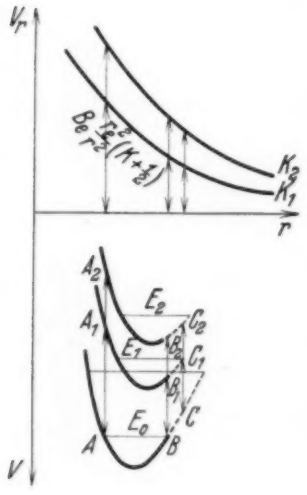


Fig. 1.

Die Konstruktionsmethodik ist aber für diesen Fall von O. Klein bedeutend vereinfacht, da es ihm gelungen ist, die notwendigen Gleichungen in eine für graphische Konstruktion bedeutend zweckmäßigere Form umzuwandeln. Das Verfahren und die Konstruktion sind von Klein in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit[1]) eingehend beschrieben und besprochen.

§ 2. Die Kleinsche Methode ist jetzt auf die Konstruktion der Potentialkurven des HgH-Moleküls angewendet worden. Um das Verfahren benutzen zu können, ist es aber notwendig, die Kernschwingungsfrequenz ω_0 für verschiedene Rotationszustände zu extrapolieren. Für den Normalzustand des HgH-Moleküls ist dies auf Grund der eintretenden Prädissoziation nur für niedrige K-Werte möglich. Um das ziffermäßige Material besser ausnützen zu können und die Form der Kurve auch für große Amplituden (in der Nähe der Dissoziationsgrenze) zu bestimmen, wurde es für höhere K-Werte deshalb notwendig, die in § 1 beschriebene unbequemere Methode mit direkter Bestimmung des Wirkungsintegrales und des Trägheitsmomentes zu verwenden. Für die aktivierten ${}^2\Pi_{1/2}$ und ${}^2\Pi_{3/2}$ ist aber nur das Kleinsche Verfahren benutzt worden. Bei der Konstruktion ist auf die Dublettaufspaltung F_1, F_2 keine Rücksicht genommen, sondern die Rotationsenergie ist gleich $\frac{1}{2}(F_1 + F_2)$ gesetzt. Diese Annäherung dürfte jedoch für die hier in Frage kommenden Berechnungen von sehr geringer Bedeutung sein. Die Werte der Rotations- bzw. Kernschwingungsenergie sind den Hulthénschen Tabellen[2]) entnommen, die jedoch durch Messungen

[1]) O. Klein, ZS. f. Phys. **76**, 226, 1932.
[2]) E. Hulthén, ebenda **32**, 32, 1925; **50**, 319, 1928.

vom Verfasser[1]) und von Kapuscinski und Eymers[2]) ergänzt wurden. Das Ergebnis der Konstruktion geht aus den Tabellen 1, 2 und 3 hervor. Die Genauigkeit dieser Werte ist schwer zu schätzen. Da die Konstruktion in einem sehr großen Maßstab ausgeführt ist, ist es jedoch nicht wahrscheinlich, daß der Fehler größer ist als 0,01 Å, außer für größere r-Werte, wo die Kurve nahezu wagerecht verläuft.

Tabelle 1. $^2\Sigma$.

v	ν	$r_{min.}$	$r_{max.}$	v	ν	$r_{min.}$	$r_{max.}$
	0	1,73		1½	1893	1,53	2,11
	300	1,64	1,84		2400	1,51	2,21
	500	1,62	1,88	2½	2858	1,49	2,33
½	690	1,60	1,91		3200	1,48	2,46
	1000	1,58	1,96	3½	3491	1,47	2,70
	1400	1,55	2,02		3600	1,47	2,95
					3640	1,47	3,5

Tabelle 2. $^2\Pi_{1/2}$.

v	$\nu - 24632$	$r_{min.}$	$r_{max.}$	v	$\nu - 24632$	$r_{min.}$	$r_{max.}$
	0	1,583		2½	4741	1,37	1,97
	400	1,51	1,67		5500	1,36	2,03
½	991	1,47	1,67	3½	6247	1,35	2,16
	2000	1,43	1,80		6600	1,34	2,29
1½	2930	1,40	1,85		7000	1,34	2,56
	4000	1,38	1,92				

Tabelle 3. $^2\Pi_{3/2}$.

v	$\nu - 28295$	$r_{min.}$	$r_{max.}$	v	$\nu - 28295$	$r_{min.}$	$r_{max.}$
	0	1,58		3½	6692	1,32	2,02
	400	1,50	1,67		7600	1,31	2,07
½	1012	1,46	1,72	4½	8403	1,30	2,12
	2000	1,42	1,79		9200	1,29	2,17
1½	2994	1,40	1,85	5½	10014	1,28	2,22
	4000	1,37	1,89		10800	1,27	2,27
2½	4888	1,35	1,94	6½	11520	1,26	2,32
	6000	1,33	1,99				

§ 3. Die Konstruktion der Potentialkurven für HgH ist durchgeführt, um ein eingehenderes Studium einiger Eigentümlichkeiten, die in dem Spektrum dieses Moleküls auftreten, zu ermöglichen. Von größtem Interesse ist dabei das Auftreten des eigentümlichen Abschneidens der Rotations-

[1]) R. Rydberg, ebenda **73**, 74, 1931.
[2]) W. Kapuscinski u. J. G. Eymers, ebenda **54**, 246, 1929.

serien für höhere K-Werte im Normalzustand $^2\Sigma$. Diese Erscheinung ist mehrmals untersucht[1]), doch scheint ihr Verlauf noch nicht mit großer Dispersion näher untersucht zu sein. Die Aufnahmen, die vom Verfasser gelegentlich einer früheren Untersuchung[2]) über das Spektrum des Quecksilberhydrids gemacht worden sind, geben ein sehr deutliches Bild des Verlaufs. Sämtliche Linien der Serien sind für höhere v- oder K-Werte in mehrere Isotopkomponenten aufgespaltet. Die Aufspaltung ist klein, aber doch im Mikroskop deutlich sichtbar. Bei dieser Dispersion (0,6 Å/mm) bleiben die Komponenten bis zu einer für jedes Kernschwingungsniveau bestimmten K-Quantenzahl ganz scharf. Die darauf folgende Linie ist aber so unscharf, daß keine Aufspaltung beobachtet werden kann, und da die

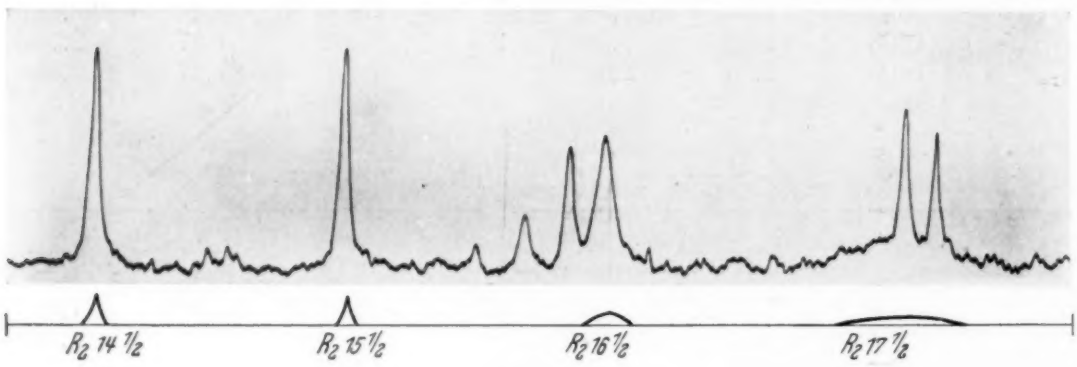


Fig. 2.

Intensität über ein größeres Gebiet ausgebreitet ist, wird auch die Schwärzung der Platte schwächer. Der K-Wert dieses ersten unscharfen Niveaus ist für die Kernschwingungszustände $v = 0, 1, 2$ und 3 bzw. 30, 23, 17 und 9. Die nachfolgenden Linien sind so stark ausgebreitet, daß ihr Vorhandensein bei dieser Dispersion im allgemeinen nur durch Photometrieren festgestellt werden kann. Fig. 2 zeigt ein Photogramm der 3 → 2-Bande in $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$, wo die Ausbreitung der Linien am Ende der R_2-Serie deutlich hervortritt. Die Linien zeigen auf der Originalplatte bis auf $J = 15$ eine Isotopieaufspaltung, die vom Photometer leider nicht registriert wurde. R_2 (16) ist deutlich unscharf und R_2 (17), die von zwei der 0 → 1-Bande angehörenden Linien überlagert ist, zeigt eine beträchtliche Breite.

Auf Grund experimenteller Schwierigkeiten ist die wirkliche Breite der Linien nur für drei verschiedene Rotationszustände angenähert festgestellt.

---

[1]) E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925; **50**, 319. 1928; H. Ludloff, ebenda **39**, 528, 1926; W. Kapuscinski und J. G. Eymers, ebenda **54**, 246, 1929.

[2]) R. Rydberg, l. c.

Tabelle 4.

v	K	$-\frac{4\pi}{h}\int\sqrt{2\mu(V-E)}\,dr$	ω_s	$\Delta\nu_{\text{ber.}}$ cm^{-1}	$\Delta\nu_{\text{beob.}}$ cm^{-1}
0	29	— 9,35	815	0,022	
	30	— 6,8	800	0,28	0,25 ± 0,05
	31	— 4,9	780	1,8	
1	22	— 9,8	650	0,012	
	23	— 6,7	640	0,24	0,3 ± 0,1
	24	— 4,3	630	2,8	
2	15	— 8,4	550	0,04	
	16	— 5,4	540	0,76	0,7 ± 0,2
	17	— 2,9	520	9,2	> 6

In den Linien, die Gegenstand einer Untersuchung der Linienbreite gewesen sind, ist die Isotopieaufspaltung zwischen Hg^{200} und Hg^{202} etwa 0,2 cm^{-1}. Die ganze Liniengruppe von Hg^{196} bis zu Hg^{204} ist also über ein Gebiet von etwa 0,8 cm^{-1} ausgebreitet. Die Aufspaltung ist folglich zu groß, um vernachlässigt werden zu dürfen, aber ist andererseits zu klein, um eine Untersuchung jeder Komponente für sich allein zu erlauben. Die Messung ist deshalb so ausgeführt worden, daß die Serie photometriert worden ist, und der beim Übergang von scharfen zu diffusen Linien erhaltene Zuwachs der Linienbreite ist dann der eintretenden Prädissoziation zugeschrieben. Dieser Zuwachs ist in Tabelle 4 als $\Delta\nu_{\text{beob.}}$ wiederzufinden. Da keine Isotopieaufspaltung beobachtbar ist, kann der berechnete oder extrapolierte Abstand der Komponenten als eine untere Grenze der Halbwertsbreite angesehen werden.

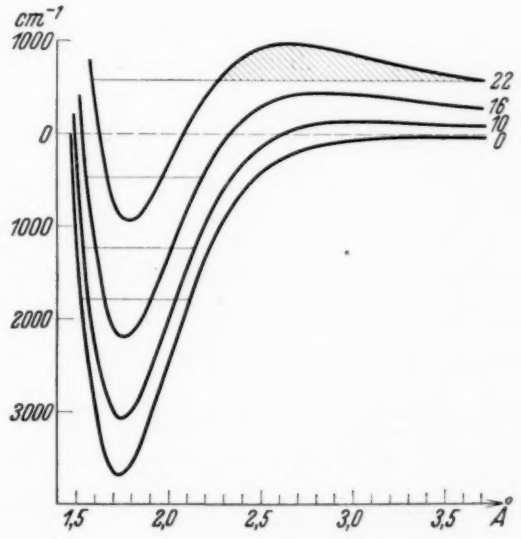


Fig. 3.

Für dies Abschneiden der Serien hat Oldenberg[1]) eine auf die rein klassische Mechanik gegründete Erklärung gegeben. Die Oldenbergsche Theorie konnte jedoch nicht das Diffuswerden der Linien erklären. Diese Schwierigkeit ist von Kronig[2]) überwunden, der das Problem wellenmechanisch betrachtet hat. In der Oldenberg-Kronigschen Erklärung

[1]) O. Oldenberg, l. c.; H. Ludloff, ZS. f. Phys. **39**, 528, 1926.
[2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **62**, 300, 1930.

wird nachgewiesen, daß durch Zusammensetzen der Kernschwingungs- und der Rotationsenergie, eine resultierende Potentialkurve entsteht, die außer einem Minimum auch ein Maximum (für $r > r_0$) aufweist. In Fig. 3 sind die in der früher beschriebenen Weise konstruierten Potentialkurven für $^2\Sigma$ $K = 0$, 10, 16 und 22 gezeichnet. Als Beispiel ist in die Kurven die entsprechende Gesamtenergie für das Kernschwingungsniveau $v = 1$ eingezeichnet. Wie zu ersehen ist, liegt diese für $K = 22$ oberhalb der Dissoziationsgrenze und wird deshalb nach größeren Kernabständen hin, nur durch eine ziemlich schwach ausgebildete Potentialschwelle (in Fig. 3 schraffiert) abgegrenzt. Dasselbe Verhalten tritt natürlich für sämtliche Zustände auf, deren Energie größer als die Dissoziationsenergie ist. Ein Molekül in einem solchen Zustand hat eine gewisse Möglichkeit, die Schwelle zu durchdringen, so daß die Lebensdauer des Moleküls kleiner wird; der Zustand kann mittels einer gedämpften de Brogliewelle dargestellt werden und wird deshalb unscharf definiert. Die Übergänge zu oder von einem solchen Niveau äußern sich im Spektrum als mehr oder weniger diffuse Linien. Die Halbwertsbreite $\Delta\nu$ für solche Linien wurde von Kronig größenordnungsmäßig geschätzt zu:

$$\Delta\nu_0 \sim \frac{h\omega}{4\pi} \exp.\left[-\frac{4\pi}{h}\int \sqrt{2\mu(V-E)}\,dr\right],$$

wo ω die Kernschwingungsfrequenz des betreffenden Zustandes ist. Die Integration wird über die Potentialschwelle erstreckt, also über das in Fig. 3 schraffierte Gebiet. Mit Hilfe dieser Formel und der genau konstruierten Kurven kann also die Halbwertsbreite berechnet werden. Dies ist für einige, den Kernschwingungsniveaus $v = 0$, 1 und 2 angehörende diffuse Linien ausgeführt worden. Die Berechnung geschah in der gewöhnlichen Weise durch Ausmessen des Wertes der Integrale der Funktion $\sqrt{2\mu(V-E)}$ mit Hilfe des Planimeters. Die in die Formel eingehende Frequenz ω wurde durch Extrapolation aus $\omega(K)$ bis zu den betreffenden K-Werten berechnet und außerdem der Prüfung halber durch Planimetrierung mittels der Gleichung

$$\frac{1}{\omega} = c\int dt = c\int \frac{dr}{\sqrt{2\mu(E-V)}}.$$

Es zeigte sich schon vom Anfang an, daß die aus den Potentialkurven berechnete Halbwertsbreite bedeutend kleiner war als die wirkliche Breite der Linien. Da aber die für die Berechnung verwendete Kronigsche Formel nie für eine quantitative Berechnung vorgesehen war, konnte die Ursache der mangelhaften Übereinstimmung möglicherweise von den

Konstanten der Formel herrühren. Um dies zu untersuchen, wurde von G. Müller eine genauere Formel hergeleitet. Müllers Arbeit[1]) zeigt, daß, vor dem Exponentialausdruck in der von Kronig entworfenen Formel ein Faktor 4 zugefügt werden muß. Hierdurch wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Werten erhalten. In Tabelle 4 konnten zwar experimentelle Werte nur für drei verschiedene Zustände angegeben werden, aber bei einer Okularbesichtigung im Mikroskop ist keine Tendenz zu einer mangelhaften Übereinstimmung bei den übrigen Zuständen zu erkennen. Der Fehler in den berechneten Halbwertsbreiten ist wahrscheinlich kleiner als 10%.

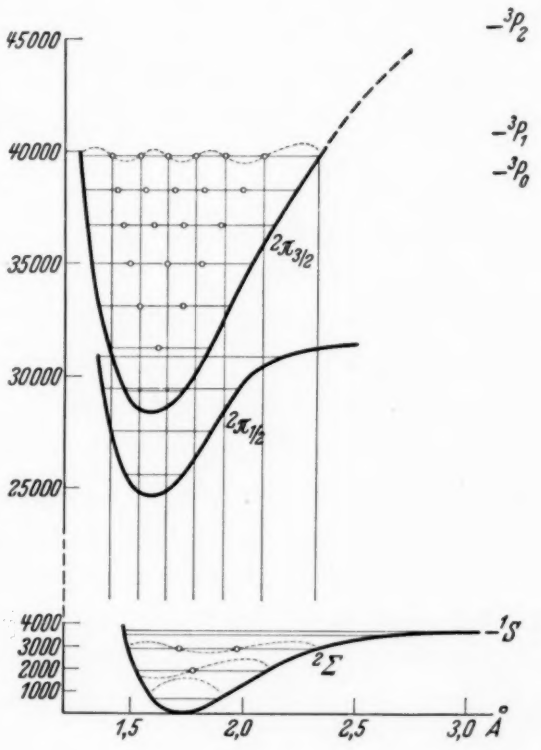


Fig. 4.

Durch diese Ergebnisse wird also eine quantitative Bestätigung der quantentheoretischen Erklärung der Dissoziation des HgH-Moleküls durch Rotation erhalten. Auch zeigen die Ergebnisse, daß es möglich ist, solche Erscheinungen eingehend zu behandeln durch Verwendung einer angenäherten Betrachtungsweise der betreffenden quantenmechanischen Probleme, die sich so nahe wie möglich an die klassische Mechanik anschließt.

§ 4. Für die Konstruktion der aktivierten $^2\Sigma$-Zustände ist das Kleinsche Verfahren angewendet worden. $^2\Pi_{3/2}$ zeigt (Fig. 4) einen bemerkenswert regelmäßigen Verlauf. $^2\Pi_{1/2}$ ist besonders interessant auf Grund einer Störung des Kernschwingungsniveaus $v = 3$ mit einer sie begleitenden unregelmäßigen Änderung des Trägheitsmomentes. Dem entspricht in der Potentialkurve ein deutliches Abbiegen des äußeren Kurvenastes nach größeren r-Werten hin. Mit Hilfe der Rotationsterme konnte, wie aus Fig. 4 hervorgeht, dieser Kurvenast über ein bedeutendes Gebiet oberhalb des Kernschwingungsniveaus $v = 3$, $K = 0$ verfolgt werden. Es dürfte schwer sein, sich über die Ursache dieses unregelmäßigen Verlaufes

[1]) G. Müller, ZS. f. Phys. **79**, 595, 1932.

zu äußern. Wenn man an der naheliegenden Annahme festhält, daß der Normalzustand des HgH in H ($1\,^2S$) und Hg ($1\,^1S$) dissoziiert wird, so gibt es innerhalb des Hg-Atoms, so viel bekannt ist, keine anderen Niveaus als $^3P_{0,1,2}$, die eine Dissoziationsgrenze für die $^2\Pi$-Zustände bilden können. Der unregelmäßige Verlauf des $^2\Pi_{1/2}$-Terms dürfte im Falle einer Dissoziation in ^2P als eine Störung des Elektronensystems betrachtet werden. Wenn er dagegen eine direkte Dissoziation mit sich führt, muß er entweder Lichtemission oder auch Freigabe von kinetischer Energie bewirken.

§ 5. Da die Potentialkurven bekannt sind, ist es leicht, hieraus eine annähernde Berechnung des Verlaufs der Wellenfunktion auszuführen, um in dieser Weise die Intensität der verschiedenen Banden zu schätzen. Nach Kramers[1]) kann die Wellenfunktion geschrieben werden:

$$\psi = (E - V)^{-1/4} \cos\left[2\pi \int \frac{\sqrt{2\mu\,(E-V)}}{h}\, dr - \frac{\pi}{4}\right].$$

Das in die Gleichung eingehende Integral ist für eine ganze Schwingung gleich $v + {}^1/_2$, wenn v die Kernschwingungsquantenzahl des betreffenden Niveaus ist. Die Funktion wird also v Nullstellen durchlaufen. Wie aus der Gleichung hervorgeht, erleidet die Welle bei der Potentialwand eine Phasenverschiebung von $\pi/4$. Die Lagen der Knoten konnten nun bestimmt werden, wie aus Fig. 5 hervorgeht, wo die Funktion $\sqrt{2\mu\,(E-V)}$ für $^2\Pi_{3/2}$, $v = 6$ gezeichnet ist. Die ganze Fläche, die hier einer Winkeländerung von $\pi\,(v + \frac{1}{2}) = \frac{13\pi}{2}$ entspricht, ist dort in Teilflächen eingeteilt, welche den in der Figur angegebenen Winkeln entsprechen. In der Grenzlinie zwischen jeder solchen Teilfläche wird ein Knoten erhalten. Die in dieser Weise bestimmten Knoten werden in Fig. 4 mit ○ bezeichnet. Obgleich die Kramersche Formel nicht in der unmittelbaren Nähe der Endpunkte $r_{\text{min.}}$ und $r_{\text{max.}}$ gültig ist, weil sie dort unendliche ψ-Werte liefert, so läßt sie sich doch zur Berechnung der quantenmechanischen Schwingungsamplituden mit ziemlich guter Näherung verwenden, da die betreffenden Integrale konvergieren. Die Wellenbäuche sind in Fig. 4 für einige Niveaus skizziert. Der Einfluß der Kernbewegung auf das elektrische Moment des Leuchtelektrons, die für die Intensität der Linien bestimmend ist, ist zwar unbe-

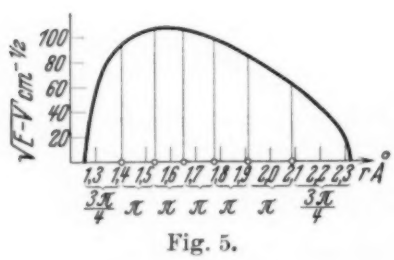


Fig. 5.

[1]) H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **39**, 828, 1926.

kannt, aber wenn die betreffende Kopplung nur nicht zu stark ist, so dürfte man annehmen können, daß die betreffende Amplitude des elektrischen Momentes der Kernschwingungsamplitude proportional ist. Die relative Intensität der zu einem bestimmten Elektronensprung gehörigen Banden dürfte deshalb angenähert durch die Quadrate der betreffenden Kernschwingungsamplitude gemessen werden, die mit Hilfe der Wellenfunktion berechnet werden können. Da die Kernschwingungs-Eigenfunktionen in der Nähe von $r_{\text{min.}}$ und $r_{\text{max.}}$, der längeren Verweilszeit entsprechend, beträchtliche Werte annehmen, so geht aus Fig. 4 hervor, daß das Produkt $\int \psi' \psi'' dr$, z. B. für die $6 \to 2$-Bande, bedeutend größer ist als für die $6 \to 1$-Bande, ein Verhalten das sofort durch das Intensitätsschema in Fig. 6

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5	6
0	10	5	2	2			
1	5	1	3	2	2	0	
2	2		1		2	2	1
3	1						
4	0						

Fig. 6.

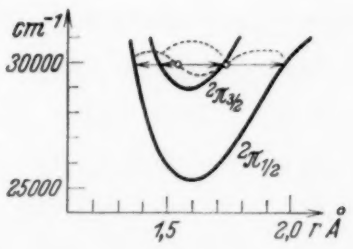


Fig. 7.

bestätigt wird. Ein anderer deutlicher Intensitätsunterschied, nämlich zwischen den $1 \to 1$- und $1 \to 0$-Banden findet in ähnlicher Weise durch Fig. 4 seine Erklärung[1]). Das Intensitätsschema wird nur mit dem größten Vorbehalt gegeben, weil die Intensität nur visuell geschätzt ist und auf die verschiedene Empfindlichkeit der Platten in verschiedenen Wellenlängengebieten keine Rücksicht genommen ist.

§ 6. Die Potentialkurven können auch einen besseren Überblick über eine andere Erscheinung von allgemeinem Interesse geben, nämlich über eine gegenseitige Störung, die für $^2\Pi_{1/2}$, $v = 2$ und $^2\Pi_{3/2}$, $v = 0$ bei $J \sim 9$ eintritt, wobei die totale Energie in beiden Zuständen etwa dieselbe ist. Die Größe und der Verlauf der Störung ist früher von Hulthén[2]) und vom Verfasser[3]) behandelt worden. In Fig. 7 sind die Potentialkurven der beiden einander störenden Zustände eingezeichnet. Wie zu ersehen ist, verlaufen die Kurven voneinander ganz unabhängig. Nach Kronig[4]) kann aber eine

[1]) Die durch die Rotation bewirkte Änderung des Kernabstandes wird bei dieser groben Abschätzung vernachlässigt.

[2]) E. Hulthén, l. c.

[3]) R. Rydberg, l. c.

[4]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928.

Störung als Resonanz zwischen Wellenfunktionen mit gleichen Energien betrachtet werden, deren Stärke von einem Integral abhängt, welches das Produkt der beiden Wellenfunktionen enthält. Die Lage der Knoten ist deshalb nach der früher beschriebenen Methode berechnet worden und der Verlauf der Wellen danach in Fig. 7 skizziert. Wie aus der Figur hervorgeht, ist eine merkliche Übergangswahrscheinlichkeit keineswegs ausgeschlossen, wenn auch der Betrag der Störung in einem solchen Falle ziemlich klein sein dürfte. Der maximale Betrag ist auch nur $\sim 2\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Zum Schluß möchte ich sowohl dem Direktor des Instituts, Herrn Professor E. Hulthén als auch Herrn Professor O. Klein, für viele wertvolle Ratschläge und förderndes Interesse meinen herzlichen Dank aussprechen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, Dezember 1932.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichs-Universität, Utrecht.)

Die Anregungsfunktionen des atomaren Wasserstoffs[1]).

Von **L. S. Ornstein** und **H. Lindeman** in Utrecht.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1932.)

Es wird eine Methode zur Bestimmung der Anregungsfunktionen der Balmerlinien in atomarem Wasserstoff mitgeteilt. Die erhaltenen Kurven werden mit der Theorie verglichen.

1. Wie zuerst von Seeliger[2]) und später von mehreren anderen Autoren[3]) hervorgehoben ist, kann man die Kurve, welche die Intensität einer Spektrallinie als Funktion der Elektronengeschwindigkeit angibt, die (optische) Anregungsfunktion nennen. Man muß dabei aber bedenken, daß die Aussendung einer bestimmten Spektrallinie bei Anregung durch Elektronenstoß im allgemeinen durch drei Prozesse zustande kommt:

a) durch direkte Anregung des Anfangsniveaus der Linie von niedrigeren Niveaus aus [von Hanle[4]) als elektrische Anregungsfunktion bezeichnet];

b) durch Übergänge von höheren Zuständen zu dem Anfangsniveau der Linie;

c) durch Ionisierung und darauffolgende Wiedervereinigung eines Elektrons mit dem Ion.

Im Falle des atomaren Wasserstoffs kann also z. B. H_α in folgender Weise entstehen (siehe Fig. 1):

a) durch Anregung des Niveaus $n = 3$ von den Niveaus $n = 1$ und $n = 2$ aus;

b) durch Übergänge von den Niveaus $n = 4, 5, 6$ usw. zum Niveau $n = 3$;

c) durch Wiedervereinigung eines Elektrons mit einem Wasserstoffion, wobei das Elektron auf das Niveau $n = 3$ kommt.

Die Prozesse a), b) und c) liefern zusammen die optische Anregungsfunktion.

---

[1]) Vorläufige Mitteilung: Proc. Amsterdam **33**, 1097, 1930.

[2]) R. Seeliger, Ann. d. Phys. **59**, 613, 1919.

[3]) W. Schaffernicht, ZS. f. Phys. **62**, 106, 1930; W. Hanle und K. Larché, Ergebn. d. exakten Naturw. 1931, S. 288.

[4]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929.

Stöße zweiter Art, die die entstandenen Niveaus vernichten, kann man vernachlässigen, wenn der Druck genügend niedrig ist.

2. Die Theorie der Anregung durch Elektronenstoß in atomarem Wasserstoff ist von Elsasser[1]) und Bethe[2]) behandelt worden. Wir wollen bei dem Vergleich unserer Resultate mit der Theorie die Betheschen

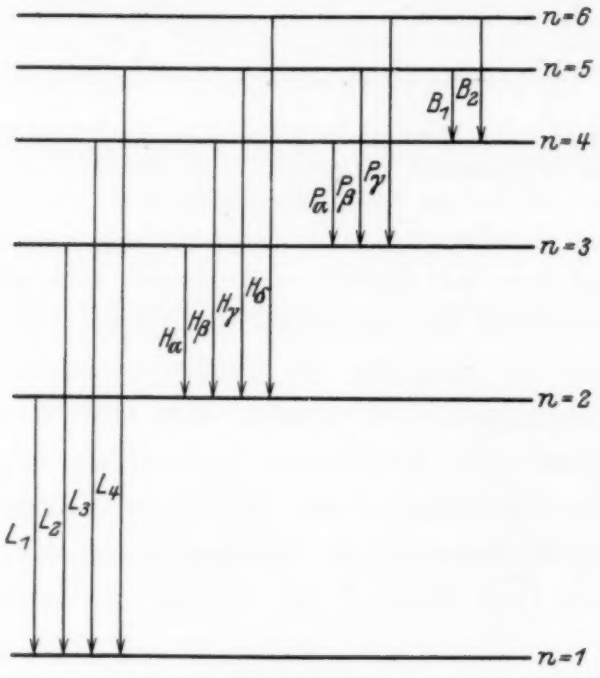


Fig. 1.

Formeln benutzen, weil diese direkt die Anregungswahrscheinlichkeiten für die Gesamtniveaus geben, während Elsasser auch die Anregung der Teilniveaus berechnet, wodurch seine Formeln komplizierter sind[3]).

Nun gibt Bethe die Wahrscheinlichkeiten der Anregung der Niveaus $n = 3, 4, 5$ usw. vom Grundzustand $n = 1$ aus, d. h. nur einen Teil der Anregung unter a). Die Intensitäten der Linien, die wir messen, kommen aber durch die drei Prozesse a), b) und c) zustande. Wir müssen also, wenn wir die gemessenen Kurven mit der Theorie vergleichen wollen, für Anregung von höheren Niveaus als $n = 1$ aus, für Übergänge von höheren Niveaus aus und für Wiedervereinigungsleuchten korrigieren.

Wir kommen später hierauf zurück.

---

[1]) W. Elsasser, ZS. f. Phys. **45**, 522, 1927.

[2]) H. Bethe, Ann. d. Phys. (5) **5**, 355, 1930.

[3]) Die Formeln von Elsasser und Bethe stimmen für Niveau $n = 3$ nicht miteinander überein. Wir haben sie darum nachgeprüft und es zeigte sich, daß sich in Elsassers Formeln Rechenfehler befinden.

3. Experimentelle Anordnung. a) Allgemeines. Wasserstoff, von einer Bombe geliefert, wird angefeuchtet und in einem „Woodschen" Rohr W (siehe Fig. 2) elektrisch angeregt und dabei, wie bekannt, in Atome gespalten; das Gas wird zur gleichen Zeit durch die Röhre U von einer zweistufigen Stahlquecksilberpumpe mit so großer Geschwindigkeit abgepumpt, daß die in W entstandenen Atome in weniger als $^1/_5$ sec (d. i. die Lebensdauer der Atome) das Querrohr R erreichen. Während diese Atome das

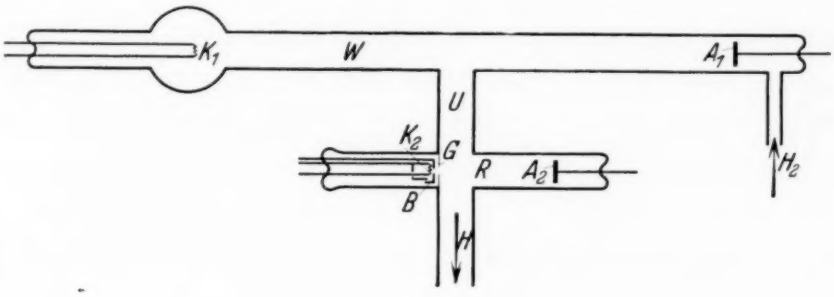


Fig. 2.

Rohr R passieren, werden sie von Elektronen getroffen, die eine Oxydkathode K_2 verlassen und durch ein beschleunigendes Gitter B eine bestimmte Geschwindigkeit erlangt haben. Eine verschiebbare (mit B verbundene) Platte A_2 dient zum Auffangen dieser Elektronen.

Um zu untersuchen, ob es tatsächlich Atome sind, die R passieren, wurde in U in Höhe von R ein Wolframdraht angebracht, der stark zu glühen anfing, wenn der Strom im Woodschen Rohr eingeschaltet wurde;



Fig. 3.

dies rührt von der Wärme her, die bei der Rekombination der Atome zu Molekülen an der Oberfläche des Wolframs entsteht. Von wesentlicher Bedeutung für den Erfolg der Experimente war ein Glasdiaphragma G, das sich unmittelbar vor dem Gitter in der Verlängerung der Seitenwand des Rohres U befindet. Dieses Diaphragma verhindert die sonst durch die katalytische Wirkung des Metalles von Gitter und Glühkathode unvermeidliche Rekombination der Wasserstoffatome.

Fig. 3 zeigt zwei Aufnahmen der Entladung in R. Bei der unteren Aufnahme war das Woodsche Rohr in Betrieb, bei der oberen außer Betrieb. Das erstere Spektrum wurde 4 Minuten, das zweite 2 Stunden lang belichtet. Hierbei waren die Expositionszeiten so gewählt, daß in beiden Fällen die Balmerlinien ungefähr gleich stark erhalten wurden; das Auftreten des Viellinienspektrums und die viel längere Expositionszeit im zweiten Falle zeigen, daß im ersten Falle überwiegend atomarer Wasserstoff anwesend war.

b) Bei Messungen betreffend Anregungsfunktionen ist es notwendig[1]), daß ein Elektronenstrom von definierter Geschwindigkeit einen feldfreien Beobachtungsraum durchläuft, wobei man Stromstärke und Druck genügend klein wählen muß. Wir haben mit Stromstärken von 0,3 bis 0,5 mA und mit Drucken von 0,01 bis 0,07 mm Hg gearbeitet und es zeigte sich, daß bei diesen Versuchsbedingungen die Form der Anregungsfunktionen sich nicht änderte.

Wie aus früheren Wasserstoffmessungen folgt, spielt auch die Selbstabsorption hierbei keine Rolle[2]).

c) Eine große Schwierigkeit bei unserem Problem besteht darin, daß man kein Metall in den Beobachtungsraum bringen darf, wenn man Rekombination der Atome vermeiden will. Daher ist es unmöglich, einen Faradaykäfig zum Auffangen der anregenden Elektronen anzubringen, wie es bei der Bestimmung der Anregungsfunktionen in anderen Gasen (He, Hg, Cd, Zn, Na) geschehen ist. Die Anode A_2, die in unserem Falle die Elektronen auffängt, darf auch nicht zu nahe an das Glasdiaphragma herangeschoben werden. Der Abstand $G - A_2$ betrug etwa 3 cm (der Abstand $K_2 - G$ etwa 0,7 cm). Natürlich können unter diesen Umständen störende Raumladungen im Beobachtungsraum auftreten. Dies ist aber nicht immer der Fall, denn es kam einige Male vor, daß das Leuchten des Wasserstoffs ungefähr bei der theoretischen Anregungsspannung einsetzte, ein Zeichen dafür, daß die Raumladungen sehr gering sind. Meistens jedoch fing das Leuchten erst ungefähr 20 Volt oberhalb der theoretischen Anregungsspannung an. Dies ist vielleicht so zu erklären, daß die negative Raumladung, welche sich im Beobachtungsraum ausgebildet hat, von der positiven Ladung des Gitters B, oder von positiven Ionen neutralisiert wird. Wir haben nun von den unter diesen Umständen aufgenommenen Kurven angenommen, daß die Spannung, bei der das Leuchten beginnt,

---

[1]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929.
[2]) Vgl. ebenda **67**, 4, 1931.

gleich der theoretischen Anregungsspannung ist und in Übereinstimmung hiermit alle angelegten Spannungen um den erforderlichen Betrag vermindert. Es zeigte sich dann, daß die so erhaltenen Kurven miteinander gut übereinstimmten (siehe unter 4., Fig. 6).

d) *Struktur des Elektronenstrahles.* Wie von Hanle schon bemerkt[1]), ändert sich manchmal die Breite des Elektronenbündels mit der Geschwindigkeit der Elektronen, obwohl Stromstärke und Druck dieselben bleiben. Hierdurch ändert sich die Stromdichte und wenn man dann den Elektronenstrahl scharf auf dem Spalt des Spektrographen abbildet, mißt man eine falsche Intensität[2]). Es hängt von Stromstärke und Druck ab, ob sich das Bündel bei größeren Geschwindigkeiten verschmälert oder verbreitert, und es gibt Stromstärken und Drucke, bei denen keine merkbare Struktur-

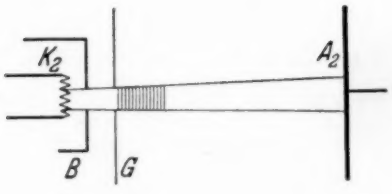


Fig. 4.

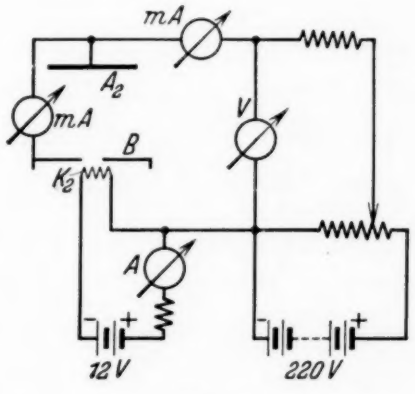


Fig. 5.

änderung (wenigstens nicht in der Nähe von G) zu sehen ist, unter diesen Bedingungen wurde gearbeitet. Trotzdem wurde zur Vorsicht der Teil des Elektronenstrahles, der unmittelbar hinter G liegt, unscharf auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet. In Fig. 4 ist der Strahl gezeichnet; es wurde dafür Sorge getragen, daß alles Licht aus dem schraffierten Teil (etwa 0,5 cm) in den Spektrographen fiel; weil die Linsen nur zum Teil ausgefüllt waren, kommt auch dann, wenn der Strahl sich verbreitert, noch alles Licht aus diesem Teil auf die Platte.

e) Das Woodsche Rohr wurde mit 440 Volt Gleichstrom betrieben. Die Stromstärke betrug 300 bis 400 mA. Fig. 5 zeigt die Schaltung in der

---

[1]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 100, 1929.

[2]) In unserer vorläufigen Mitteilung sind die Kurven auf diese Weise aufgenommen, und es wird wohl diesem Umstand zuzuschreiben sein, daß bei den späteren Messungen eine ganz andere Form (ohne zweites Maximum) gefunden wird.

Anregungsröhre R. Die Kathode K_2 ist ein Platindraht, der mit $Sr(NO_3)_2$ und $Ba(OH)_2$ präpariert ist. Die Homogenität der Elektronengeschwindigkeiten ließ sich durch magnetische Ablenkung prüfen. Es zeigte sich, daß der Strahl sehr homogen war. Der Strom wurde bei den ersten Versuchen zwischen K_2 und B, später zwischen B und A_2 gemessen. Im ersten Falle mißt man den Gesamtstrom, der von der Kathode ausgeht, im zweiten die Zahl der Elektronen, die den Beobachtungsraum durchlaufen. Es hat sich aber gezeigt, daß meistens dann, wenn dieser letzte Strom konstant blieb, auch der Gesamtstrom konstant war. Ist dies nicht der Fall, so hat man wahrscheinlich noch störende Raumladungen. Die unter diesen Bedingungen aufgenommenen Kurven haben wir in dieser Arbeit nicht benutzt.

Die Intensitäten wurden mittels der im Utrechter Institut gebräuchlichen photographischen Methode gemessen. Die Schwärzungsmarken wurden mit einer geeichten Standardlampe nach der Methode der Spaltbreitenvariation angebracht und aus ihnen in bekannter Weise die Schwärzungskurven hergeleitet. So konnten die Intensitätsverhältnisse der Linien bestimmt werden.

Die Aufnahmen wurden mit einem Fueßschen Glasspektrographen gemacht; bis jetzt sind die Anregungskurven von H_α, H_β und H_γ festgelegt. Messungen der höheren Linien sind noch im Gange. Benutzt wurden Ilford-Special-Rapid-Panchromatic-Plates. Die Expositionszeiten lagen zwischen 2 und 15 Minuten.

4. Ergebnisse. Fig. 7 gibt die Anregungskurven für H_α, H_β, und H_γ. Jede dieser Kurven ist aus drei Messungen erhalten, die unter den folgenden Bedingungen aufgenommen sind.

Erste Kurve. Stromstärke im Woodschen Rohr 290 mA, Druck 0,07 mm. Stromstärke im Anregungsrohr: 0,3 mA, Einsetzen des Leuchtens bei 20 Volt.

Zweite Kurve. Woodsches Rohr: 300 mA, Druck 0,01 mm. Anregungsrohr 0,5 mA. Einsetzen des Leuchtens bei 12,6 Volt.

Dritte Kurve. Woodsches Rohr 350 mA, Druck 0,015 mm. Anregungsrohr 0,4 mA. Einsetzen des Leuchtens bei 38 Volt.

In Fig. 6 sind diese drei Kurven für H_β gezeichnet. Als Abszissen wurden die Elektronengeschwindigkeiten in Volt, als Ordinaten die Intensitäten der Linien aufgetragen. Wie oben schon bemerkt, wurden die Kurven so verschoben, daß die Spannung, bei der das Leuchten einsetzte, gleich der theoretischen Anregungsspannung gesetzt wurde. Der

Maßstab der Ordinaten wurde so gewählt, daß die Anregungsmaxima für alle drei Kurven dieselbe Höhe hatten. Es zeigte sich dann, daß die Kurven, obwohl sie doch unter sehr verschiedenen Bedingungen aufgenommen waren, innerhalb 10% miteinander übereinstimmten. Dies Resultat ist sehr befriedigend und scheint uns die Annahme zu rechtfertigen, daß die Raumladungen im Beobachtungsraum großenteils vernichtet sind, sobald das Leuchten einsetzt (s. unter 3c).

Die Kurven der Fig. 7 geben die aus den drei genannten Kurven erhaltenen Mittelwerte. Die Höhe der Anregungsmaxima ist für H_α, H_β und H_γ gleich gewählt, die Kurven für H_β und H_γ sind aber um einen willkürlichen Betrag in der Richtung der I-Achse verschoben, damit die

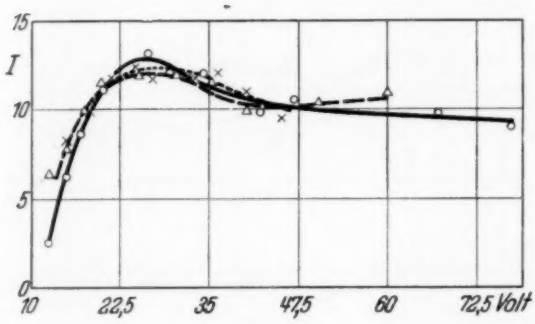


Fig. 6

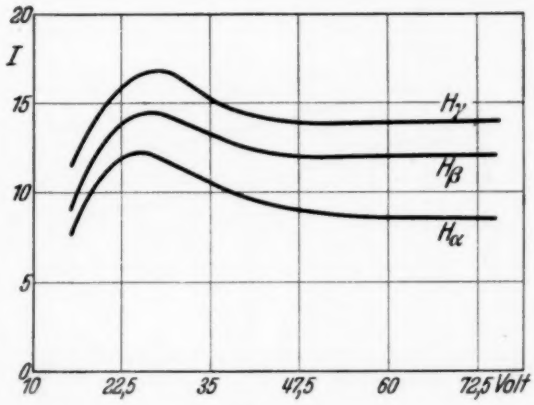


Fig. 7.

drei Kurven nicht übereinanderfallen. Alle drei Linien zeigen einen ähnlichen Verlauf der Anregungskurven, nämlich den flachen Typus, etwa wie die Singulettlinien bei He und Hg[1]). Die Maxima der Anregung verschieben sich bei den höheren Linien nach höheren Geschwindigkeiten.

5. Vergleich mit der Theorie. In Fig. 8 sind die theoretischen Anregungsfunktionen, welche aus den von Bethe[2]) gegebenen Formeln folgen, aufgetragen. Auch hier sind, wie in der Fig. 7, die Maxima für H_α, H_β und H_γ gleich hoch gewählt, aber die Kurven für H_β und H_γ in der I-Richtung verschoben. Diese Kurven geben nur die Wahrscheinlichkeit der Anregung der Niveaus $n = 3, 4, 5$ vom Grundzustand $n = 1$ aus. Der Vergleich mit den experimentell gefundenen Anregungsfunktionen ist daher, wie oben ausgeführt ist, erst möglich, wenn diese noch korrigiert sind:

---

[1]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929; W. Elenbaas, ebenda **59**, 289, 1930; W. Schaffernicht, ebenda **62**, 106, 1930.

[2]) H. Bethe, l. c. S. 355.

1. für Anregung von höheren Niveaus als $n = 1$ aus. Diese Korrektion dürfen wir aber ruhig vernachlässigen, weil die Anzahl der Atome, welche sich im Zustande $n = 2$, 3 usw. befinden, gegenüber der Zahl der Atome im Grundzustand, sehr klein ist.

2. für Übergänge von höheren Niveaus. Nehmen wir als Beispiel die Kurve für H_α, so sieht man (Fig. 1), daß das Anfangsniveau dieser Linie teilweise durch Anregung der Paschenlinien P_α, P_β usw. und darauffolgende Sprünge des Elektrons zum Niveau $n = 3$ besetzt wird. Da wir die Intensitätsverhältnisse der Balmerlinien gemessen haben und die Quantenmechanik das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten der Paschen- und Balmerlinien gibt, können wir berechnen, welcher Bruchteil der Inten-

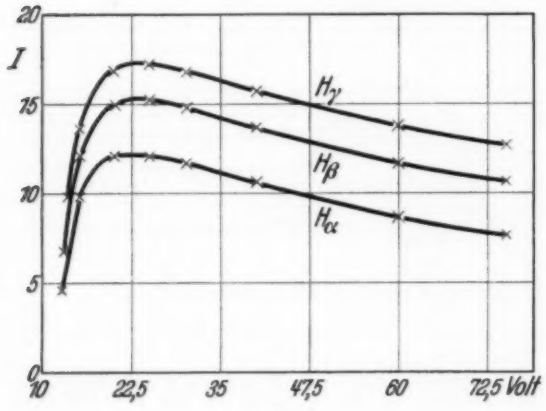


Fig. 8.
Theoretische Anregungskurve (Bethe).

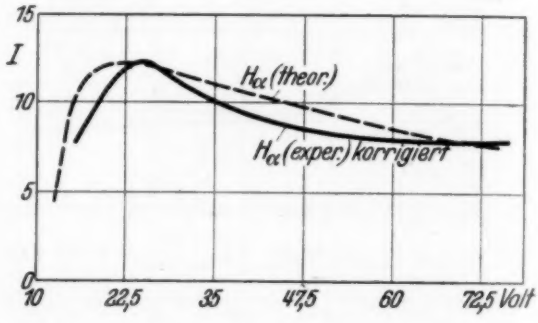


Fig. 9.

sität von H_α von diesen Paschenlinien herrührt[1]). Fig. 9 gibt die experimentelle Kurve für H_α, korrigiert für diese Übergänge von höheren Niveaus, zusammen mit der theoretischen Kurve, wobei die Maxima wiederum gleich hoch gewählt sind. Die Form der korrigierten Kurve ist fast dieselbe wie die der ursprünglichen.

3. für Wiedervereinigungsleuchten. Quantitativ sind hierüber keine Aussagen zu machen, weil man zu wenig von der Dichte und Geschwindigkeitsverteilung der freien Elektronen im Beobachtungsraum kennt. Qualitativ kann man so aber wohl den Unterschied zwischen den theoretischen und den experimentellen Kurven bei großen Elektronengeschwindigkeiten erklären. Die theoretische Anregungswahrscheinlichkeit geht nämlich für hohe Spannungen nach Null, bei den experimentellen Kurven aber geht für größere Spannungen das Anregungsleuchten in Wiedervereinigungs-

[1]) Für eine ähnliche Überlegung vgl. L. S. Ornstein und H. Lindeman, Die Intensitäten der Balmerlinien II, ZS. f. Phys. **67**. 1. 1931.

leuchten über[1]), d. h. die Intensität der Linien geht nicht nach Null, sondern bleibt endlich.

Die Anregungsmaxima der experimentellen Kurven der Fig. 7 liegen ungefähr $2^1/_2$ Volt höher als die Maxima der theoretischen Kurven, und der Abfall nach höheren Geschwindigkeiten ist steiler. In dieser Beziehung muß man aber bedenken, daß die theoretischen Formeln nur für große Geschwindigkeiten quantitative Richtigkeit beanspruchen und daß über die anzubringenden Korrektionen im Gebiet des Maximums keine theoretische Abschätzungen vorliegen. Wir können also nicht angeben, inwieweit die experimentellen Kurven mit einer exakten Theorie übereinstimmen werden.

[1]) Eine analoge Erscheinung haben wir bei den Quecksilberlinien gefunden, die Resultate werden demnächst publiziert werden.

Über den Sättigungsstrom bei lichtelektrischer Leitung des röntgenisierten Steinsalzes.

Von **N. Kalabuchow** in Tomsk.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Oktober 1932.)

Die Stromspannungskurve hat einen stufenartigen Charakter. Für blaues, rotes und weißes Licht erhält man das gleiche Resultat.

1. Der Mechanismus der lichtelektrischen Leitung ist bisher noch nicht ganz klar, obwohl viele Arbeiten der Untersuchung dieser Erscheinung gewidmet sind.

Gudden und Pohl und ihre Mitarbeiter haben in einer Reihe von Untersuchungen viele Fragen gelöst, die mit dieser Erscheinung zusammenhängen. Sie haben die lichtelektrisch leitenden Kristalle in zwei Gruppen geteilt: 1. Gruppe Kristalle mit hohem Brechungsexponent, welche eine natürliche lichtelektrische Leitfähigkeit haben. 2. Gruppe Kristalle mit niedrigem Brechungsexponent, welche die lichtelektrische Leitfähigkeit nur nach Vorbehandlung erhalten. Zu letzteren gehört insbesondere röntgenisiertes Steinsalz.

Daß es sich bei lichtelektrischer Leitung um Elektronenleitung handelt, beweist unter anderem die Tatsache, daß hierbei der Halleffekt zu beobachten ist. Für die Kristalle der ersten Gruppe (Diamant) ist der Halleffekt von Lenz[1]) untersucht worden, wobei die freie Weglänge des Elektrons sich gleich $6{,}8 \cdot 10^{-6}$ cm ergibt. Für die Kristalle der zweiten Gruppe hat Lukirsky[2]) den Halleffekt beobachtet.

Außerdem haben Gudden und Pohl[3]) auch aus anderen Gründen für NaCl festgestellt, daß bei lichtelektrischer Leitung die Elektronen Träger des Stromes sind. Dabei wird in allen untersuchten Fällen das Quantenäquivalenzgesetz bestätigt, d. h. auf jedes absorbierte Lichtquant kommt ein Elektron. Für die Kristalle der ersten Gruppe ist das von Gudden und Pohl[4]) festgestellt worden, für die zweite von Gyulai[5]).

Auf diese Weise kann man die Kristalle bei Bestrahlung als etwas Metallähnliches ansehen, worin sich die Elektronen in gewissem Sinne frei bewegen. Selbstverständlich kann die Analogie nicht sehr weit geführt

---

[1]) H. Lenz, Phys. ZS. **25**, 435, 1924; Ann. d. Phys. **77**, 749, 1925.
[2]) P. Lukirsky, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **50**, 26, 1918.
[3]) B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 279, 1925; **7**, 65, 1921.
[4]) B. Gudden u. R. Pohl, ebenda **18**, 199, 1923.
[5]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **32**, 103, 1925.

werden, da hier das Verhalten des Elektrons nicht ganz dasselbe sein wird wie im Metall. Elektronen im Dielektrikum können nicht aus dem Kristall auswandern, doch bilden sie bei längerer gleichzeitiger Wirkung von Licht und Feld eine Raumladung, welche die Polarisationserscheinung hervorruft[1]). Zur Deutung des Mechanismus der Leitfähigkeit ist die Untersuchung der Abhängigkeit des Stromes von dem angelegten Felde von hervorragender Wichtigkeit.

Diese Abhängigkeit ist bei kleinen Feldern linear, d. h. die Leitfähigkeit folgt dem Ohmschen Gesetz, bei weiterer Vergrößerung des Feldes gilt das Ohmsche Gesetz nicht mehr und es tritt die Sättigungserscheinung ein. Das ist auch bei solch einfachem Schema, wie dem betrachteten, zu erwarten. In der Tat: könnten die Elektronen aus dem Kristall auswandern, so hätten wir die gewöhnliche Erscheinung von Metalleitung und es dürfte keinerlei Sättigung stattfinden; doch da die Elektronen den Kristall nicht verlassen können und der Strom, der mittels eines Elektrometers gemessen und durch die Relation

$$I = \Sigma N \frac{w}{d} \tag{1}$$

bestimmt wird, wo N die Zahl der durch Licht abgespaltenen Elektronen, w der Weg des Elektrons, d die Dicke des Kristalls bezeichnen, so wird nach Erreichung von $w = d$ (w ist proportional dem Felde E angenommen) der Strom mit wachsendem Felde nicht mehr ansteigen, d. h. wir erhalten Sättigung.

Solch eine Sättigung wurde in Wirklichkeit für eine Reihe von Kristallen der ersten Gruppe beobachtet. Hieraus wurde der Schluß gezogen, daß das einfachste Schema der Wirklichkeit entspricht und die Gültigkeit der Quantenäquivalenz noch einmal bestätigt wird. Es blieb nur zu zeigen, daß alle Gesetzmäßigkeiten gemeinsam sind, sowohl für die Kristalle der ersten wie auch der zweiten Gruppe. Lange Zeit gelang es nicht, für letztere Gruppe einen Sättigungsstrom zu erhalten. Gyulai[2]) unternahm Versuche zur Feststellung der Quantenäquivalenz für röntgenisiertes NaCl (was schon erwähnt wurde) und in derselben Arbeit berechnete er die freie Weglänge des Elektrons unter der Einwirkung des Feldes. Er hat tatsächlich festgestellt, daß das Verhältnis der Elektrizitätsmenge zu der absorbierten

---

[1]) P. Tartakowsky, ZS. f. Phys. **66**, 830, 1930; N. Kalabuchow u. B. Fischelew, ebenda **75**, 282, 1932.

[2]) Z. Gyulai, l. c.

Lichtenergie der Wellenlänge proportional ist. Der Ausdruck für das Gesetz der Quantenäquivalenz ist

$$\frac{N}{\frac{Q}{h\nu}} = 1. \tag{2}$$

Aus (1) finden wir:

$$N = \frac{I}{\varepsilon \frac{w}{d}} \quad \text{und} \quad \frac{N}{Q} \quad \text{oder} \quad \frac{I}{Q} = \frac{w}{d} \cdot \frac{\varepsilon}{h\nu} = \frac{w}{d} \cdot \frac{\varepsilon}{hc} \lambda. \tag{3}$$

Der Proportionalitätsfaktor ist gerade das Verhältnis w/d. Dies Verhältnis wird als Maß der Quantenausbeute aufgefaßt; beim Sättigungsstrom muß diese Ausbeute offenbar gleich $^1/_2$ sein, da die mittlere Weglänge $w = \frac{0+d}{2} = \frac{d}{2}$ ist.

Die Messungen von Gyulai bei 2000 Volt/cm haben für w einen Wert von durchschnittlich $^1/_{3000}$ mm $= 0{,}3 \cdot 10^{-4}$ cm bei einer Kristalldicke von 2 mm ergeben. Um den Sättigungsstrom zu erreichen, ist ein Feld = 6000000 Volt/cm anzulegen. Es ist klar, daß für einen dünneren Kristall eine kleinere Spannung nötig ist. Flechsig[1]) fand, daß für schwach gefärbte Kristalle die freie Weglänge merklich größer wird, und für einen Kristall von 0,1 mm Dicke fand er den Sättigungsstrom bei 60000 Volt/cm, was, wenn man die Vergrößerung von w in schwach gefärbten Kristallen in Betracht zieht, mit Gyulais Angaben übereinstimmt.

Auf diese Weise wurde offenbar die Gemeinsamkeit der Lichtleitungsgesetze für beide Kristallgruppen festgestellt.

Gegen diese Folgerungen der Göttinger Schule sprechen die Resultate von Arsenjewa[2]), welche anstatt einer Relation vom Typus:

$$\frac{I}{Q} = \text{const}\ \lambda$$

für röntgenisiertes NaCl

$$\frac{I}{Q} = \text{const.}$$

fand, d. h. daß die Quantenäquivalenz nicht erhalten bleibt.

Ebenso hat die Untersuchung der Abhängigkeit des Stromes vom angelegten Felde, welche im Laboratorium von A. F. Joffé[3]) gemacht wurde,

---

[1]) W. Flechsig, ZS. f. Phys. **46**, 788, 1928.

[2]) A. Arsenjewa, ZS. f. Phys. **37**, 701, 1926.

[3]) Gemäß einer Mitteilung auf der Konferenz über elektrische Eigenschaften der Dielektrika in Charkow, März 1931.

keinen Sättigungsstrom gezeigt, obwohl der Gradient bis 600000 Volt/cm stieg, wobei Bestrahlung durch weißes Licht erfolgte. Flechsig benutzte bei seiner Untersuchung monochromatisches Licht von der Wellenlänge $\lambda = 460\ \mathrm{m}\mu$. Man könnte denken, daß diese Unstimmigkeit durch abweichende Versuchsbedingungen zu erklären sei. Gudden und Pohl[1]) haben aber festgestellt, daß eine ihrem Charakter nach verschiedene Wirkung des Lichtes bei kurzen und langen Wellen nur eine scheinbare ist. Um sich vom Ionenstrom frei zu machen, führte Flechsig Messungen bei der Temperatur der flüssigen Luft aus. Auch dieser Umstand kann nicht auf das Resultat einwirken, da die freie Weglänge des Elektrons nicht von der Temperatur abhängt[2]). Zur weiteren Klärung der Frage wurde vorliegende Arbeit unternommen. Die Messungen wurden einerseits bei Bestrahlung durch Licht von verschiedener Wellenlänge und auch durch weißes Licht ausgeführt, andererseits wurden Kristalle von verschiedener Dicke genommen. Hierbei war es wesentlich, möglichst hohe Gradienten zu erreichen.

2. Ich benutzte dieselbe Versuchsanordnung wie auch bei meiner Arbeit über Messung der Spektralverteilung des Depolarisationsstromes[3]). Die Messungen wurden, wie damals, im Vakuum und bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt. Das Elektrometer von Lutz-Edelmann hatte eine Empfindlichkeit von 5 bis 100 Skt./Volt, je nach den Versuchsbedingungen (weißes oder blaues Licht). Die Aufladungsdauer war auch für verschiedene Versuche verschieden; für weißes Licht war sie $^1/_{50}$ sec. Die Belichtung wurde mit Hilfe des Schlitzverschlusses Thornton-Picard ausgeführt, für das blaue und rote Licht war die Dauer der Aufladung 2 sec. Die Kapazität der ganzen Anordnung betrug nicht mehr als 7,6 cm. In die Gleichrichteranordnung für Hochspannung wurden Kondensatoren von großer Kapazität und Drosseln eingeschaltet.

Die Messungen wurden gewöhnlich in der Nacht ausgeführt, wenn die Spannungsschwankungen im Netz beinah unmerklich waren; sie verliefen in folgender Weise: Die Spannung wurde angelegt, gleich darauf wurde das Licht eingeschaltet und die Ladung des Elektrometers gemessen. Vor jeder neuen Messung wurde der Kristall mittels Bestrahlung mit dem Licht einer einfachen Glühlampe depolarisiert.

Die Ergebnisse sind in den Fig. 1, 2 und 3 mitgeteilt. Alle Kurven zeigen das Vorhandensein einer Stufe ungefähr bei einem Gradienten von

[1]) B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. **37**, 881, 1926.
[2]) H. Lenz, Ann. d. Phys. **82**, 775, 1927.
[3]) N. Kalabuchow u. B. Fischelew, l. c.

8500 Volt/cm. Weiter folgt eine schroffe Vergrößerung der Stromstärke, bis eine zweite Stufe erreicht wird. Die Spannung weiter zu erhöhen, war der Versuchsbedingungen wegen nicht möglich und deshalb kann Verfasser über den späteren Verlauf der Kurve nicht urteilen. Die Kurve für das weiße Licht gibt die erste Stufe bei etwas größerem Gradienten. Diese Stufe ist aber nicht ganz klar angedeutet und es können manche Zweifel über ihre

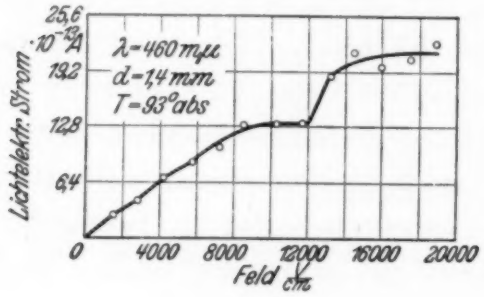


Fig. 1.

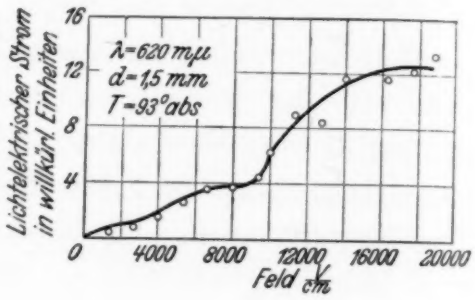


Fig. 2.

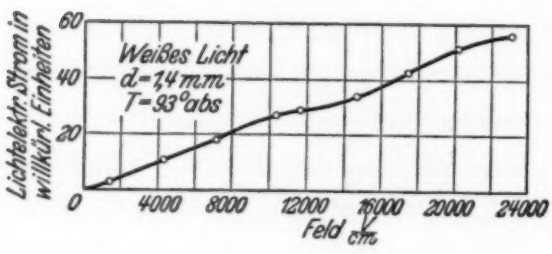


Fig. 3.

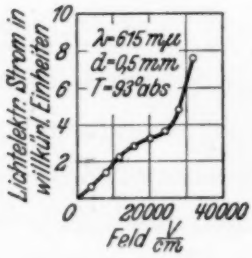


Fig. 4.

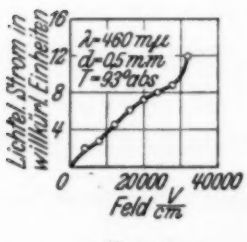


Fig. 5.

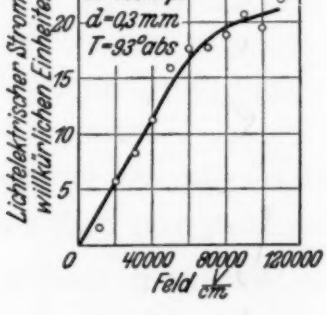


Fig. 6.

Existenz bestehen bleiben. Nachdem jedoch Resultate für rotes und blaues Licht erhalten wurden, mehren sich die Gründe, die Stufe auch bei weißem Licht als reell anzusehen. Die Stufe kann dann nicht bemerkt werden, wenn man die Messungen in großen Intervallen ausführt, wie das in Fig. 4 und 5 gut zu sehen ist[1]). Die in den Fig. 1, 2 und 3 dargestellten Messungen

[1]) Auf den Rat von Akademiker A. F. Joffé wurde ein Kristall mit zylindrischer Vertiefung angewandt, um die Induktionsladung im isolierenden Zwischenraum zwischen dem Schutzring und der Elektrode zu verringern, denn ihr Abfluß auf die Elektrode könnte die Messungsresultate verändern. Das Resultat war dasselbe mit und ohne Vertiefung.

wurden für eine Kristalldicke von ungefähr 1,5 mm, Fig. 4 und 5 $d = 0{,}5$ mm gemacht. Für $d = 0{,}3$ mm und $\lambda = 460$ mμ wurde eine etwa ebensolche Kurve wie bei Flechsig gefunden (Fig. 6).

Während diese Versuche schon in Gang waren, wurde der Vortrag von Flechsig auf dem 7. Deutschen Physikerkongreß[1]) veröffentlicht, in welchem er darauf hinweist, daß er in seinen weiteren Untersuchungen ihm selbst unerwartet einen Sättigungsstrom beim Gradienten 7500 Volt/cm für einen dicken Kristall ($d = 1{,}65$ mm) gefunden hat. Diese Ergebnisse nähern sich den meinigen. Doch hat Flechsig, nachdem er den Sättigungsstrom erhielt, keine weiteren Messungen mehr angestellt. Wenn man den Gradienten nicht höher als bis auf 7000 bis 8000 Volt/cm steigert, so fallen die Resultate der vorliegenden Arbeit vollkommen mit denjenigen von Flechsig zusammen.

Was die Frage nach dem Gesetz der Quantenäquivalenz anbetrifft, so ist es schwierig zu glauben, daß es nicht gelten soll. Flechsig gibt in seinem Vortrag eine originelle Beweismethode für das Vorhandensein des Gesetzes.

In Zusammenhang mit dieser Frage wurden in vorliegender Arbeit Messungen der freien Weglänge für den Anfang der ersten Stufe vorgenommen (Fig. 1). Tabelle 1 zeigt die Messungsergebnisse[2]).

Tabelle 1.

$\lambda = 460$ mμ. $E = 8500$ Volt/cm. $d = 1{,}3$ mm.

Einfallende Energie in kcal	Absorbierte Energie in kcal	Elektrizitätsmenge in coul/sec	$\frac{w}{d}$	w cm
$3{,}16 \cdot 10^{-12}$	$8{,}12 \cdot 10^{-13}$	$12{,}75 \cdot 10^{-13}$	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	$1{,}35 \cdot 10^{-4}$

Auf diese Weise haben wir beim ersten „Sättigungsstrom" eine freie Weglänge der Elektronen von nur $1{,}35 \cdot 10^{-4}$ cm, bei einer Kristalldicke $d = 0{,}13$ cm. Die Energie des einfallenden Lichtes wurde mittels einer Mikrothermosäule nach Moll gemessen; die Thermosäule wurde mit Hilfe eines hierfür besonders gebauten absolut schwarzen Körpers nach Michel graduiert[3]). Die Absorption wurde mit Hilfe einer Kaliumphotozelle gemessen.

3. Diskussion der Resultate. a) Freie Weglänge. Flechsig gibt für w die Formel

$$w = \frac{\varkappa \nu E}{(\mu + \mu_0)(T - T_0)},$$

[1]) W. Flechsig, Phys. ZS. **32**, 843, 1931.
[2]) Die Resultate sind in der Tabelle mit den nötigen Korrektionen angegeben.
[3]) G. Michel, ZS. f. Phys. **9**, 285, 1922.

wo $\varkappa$, μ_0 und T_0 Konstante sind, E die Feldstärke, ν die Frequenz des einfallenden Lichtes, μ die Absorptionskonstante (Färbungsgrad), T die absolute Temperatur. Diese Formel hat offenbar rein empirischen Charakter.

Wir haben keinen Grund zu glauben, daß w von der Frequenz ν abhängt, da im Mittel anzunehmen ist, daß das Elektron sich von den Atomen des Natriums mit einer kinetischen Energie, die gleich Null ist, ablöst[1]); was die Temperaturabhängigkeit anbetrifft, so sprechen, wie schon erwähnt, die Versuche von Lenz gegen eine solche Abhängigkeit. Zum selben Schluß führen auch die Ergebnisse von Gudden und Pohl[2]).

Es ist interessant zu bemerken, daß die Resultate der vorliegenden Arbeit mit diesen Überlegungen gut übereinstimmen. Tatsächlich ist bei Gyulai $E = 2000$ Volt/cm, $w = 0{,}3 \cdot 10^{-4}$ cm bei Zimmertemperatur und $\lambda = 365$ mμ. In vorliegender Arbeit haben wir $E = 8500$ Volt/cm, $w = 1{,}35 \cdot 10^{-4}$ cm bei der Temperatur der flüssigen Luft und $\lambda = 460$ mμ.

Wenn man annimmt, daß im Intervall zwischen 2000 und 8500 Volt/cm das Ohmsche Gesetz gilt (was aus den Kurven der Fig. 1 und 2 folgt), so kann man Gyulais Resultat für $E = 8500$ Volt/cm extrapolieren und erhält $w = 0{,}3 \cdot 10^{-4} \cdot 4{,}25$ cm $= 1{,}27 \cdot 10^{-4}$ cm.

Diese Größe stimmt mit dem in vorliegender Arbeit erhaltenen Resultat überein. Der Vergleich ist übersichtlich in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2.

	λ mμ	T absolut	w cm
Gyulai	365	Zimmertemperatur (300)	$1{,}27 \cdot 10^{-4}$
Vorliegende Arbeit . .	460	93	$1{,}35 \cdot 10^{-4}$

b) Sättigungskurve. Die Untersuchungsergebnisse der Spannungsabhängigkeit des Stromes, welche nicht vom Charakter der Belichtung abhängen (blaues, rotes, weißes Licht), dagegen sich für die Kristalle verschiedener Dicke etwas unterscheiden (zwei Stufen), führen zu dem Schluß, daß der Lichtleitungsmechanismus von röntgenisiertem NaCl sich wohl kaum in das einfache Schema zwingen läßt, das Gudden und Pohl vorgeschlagen haben. Besondere Erklärungsschwierigkeiten ruft das Auftreten der zweiten Stufe hervor. Im Zusammenhang mit der Theorie des kristallinischen Zustandes, welche vor kurzem von Bloch, Wilson[3]) u. a.

[1]) Siehe auch K. Hecht, ebenda **77**, 235, 1932.
[2]) B. Gudden u. R. Pohl, ebenda **34**, 279, 1925.
[3]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1929; H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 458, 1931.

entwickelt wurde, scheint es möglich zu sein, daß für die Elektronen im Kristall entweder verbotene Werte von kinetischer Energie oder Potentialschwellen existieren, welche vom Elektron nur bei größeren Energiewerten als denjenigen, die dem Gradienten 10000 Volt/cm und der Weglänge $1{,}35 \cdot 10^{-4}$ cm entsprechen, überwunden werden können. Letzterer Gesichtspunkt stimmt mit den Resultaten überein, welche in anderen Arbeiten erhalten sind, die im hiesigen Laboratorium angeführt wurden[1]).

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Abhängigkeit des lichtelektrischen Stromes in röntgenisiertem NaCl vom angelegten Felde untersucht.

2. Es wurde ein „scheinbarer" Sättigungsstrom festgestellt, wobei das Elektron in diesem Falle nicht die ganze Dicke des Kristalls durchläuft, sondern nur einen kleinen Teil davon.

3. Die Erscheinung verläuft fast gleich bei Bestrahlung durch blaues (460 mμ), rotes (615 mμ) und weißes Licht, wobei sich bei dicken Kristallen zwei Stufen in der Stromspannungskurve zeigen.

4. Die freie Weglänge, die der ersten Stufe entspricht, ist gleich $1{,}35 \cdot 10^{-4}$ cm, übereinstimmend mit den Ergebnissen anderer Forscher.

5. Die Erscheinung der lichtelektrischen Leitung kann nicht durch das einfache Schema erklärt werden, das Gudden und Pohl vorgeschlagen haben.

Zum Schluß spreche ich Herrn Professor P. S. Tartakowsky meinen herzlichen Dank für das vorgeschlagene Thema, sein ständiges Interesse und die Leitung dieser Arbeit aus.

Ebenso halte ich es für meine Pflicht, Stud. B. M. Fischelew und Laborant J. D. Anikin für ihre Hilfe bei der Ausführung eines Teiles der Messungen zu danken.

Tomsk, Sibirisches Physikalisch-Technisches Institut, Laboratorium für Elektronenforschung, Juni 1932.

[1]) P. Tartakowsky, l. c.; N. Kalabuchow u. B. Fischelew, l. c.

Ein Fortschritt in der quantitativen chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen.

Von **Friedrich Voges** in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1932.)

Es wird gezeigt, daß man mit Hilfe der quantitativen chemischen Absorptionsanalyse mit Röntgenstrahlen Genauigkeiten von einigen Promille bei einer Meßzeit von höchstens 2 bis 3 Stunden erreichen kann, wenn man die Intensitäten durch Luftionisation mißt und sich der von Küstner ausgearbeiteten Methode zur Erzeugung monochromatischer Röntgenstrahlen bedient.

Erklärung der Zeichen.

a) Buchstaben.

I, I_0 = in der Ionisationskammer gemessene Intensitäten mit bzw. ohne Absorbenten im Strahlengang.
d = Dicke des Absorbenten.
ϱ = Dichte des Absorbenten.
m/f = Masse pro Flächeneinheit der Substanz.
μ = Schwächungskoeffizient.
μ/ϱ = Massenschwächungskoeffizient.
α/ϱ = Massenabsorptionskoeffizient.
σ/ϱ = Massenstreukoeffizient.
λ = Wellenlänge in Å.
δ = Sprungfaktor der reinen Absorption.
S = Absorptionssprung.
P = prozentualer Anteil eines Elementes.

b) Indizes.

K = an der K-Absorptionsbandkante.
L = an den L-Absorptionsbandkanten.
k = auf der kurzwelligen Seite } der Absorptionskante.
l = auf der langwelligen Seite }
1 = Substanz 1 usw.

1. Einleitung. Schon seit vielen Jahren bedient man sich der Röntgenstrahlen zur Analyse von chemischen Substanzen. Dabei sind prinzipiell zwei verschiedene Methoden anwendbar:

1. die Emissionsmethode,
2. die Absorptionsmethode.

Bei der ersten Methode wird die Substanz analysiert unter Aufsuchung charakteristischer Linien im Emissionsspektrum. Die Erregung dieser Linien geschieht meist durch Kathodenstrahlen. Für qualitative Zwecke

war dies Verfahren sehr geeignet und äußerst wertvoll[1]). Bei seiner Verwendung zur quantitativen Analyse fehlte zunächst ein Maßstab für die Linienintensitäten, um von diesen auf die Menge der vorhandenen Substanz schließen zu können[2]). Die Methode von Coster und v. Hevesy[3]) erzeugt durch Zumischung von Nachbarelementen einen solchen Vergleichsmaßstab. Die Resultate, die so erzielt werden, sind vornehmlich für kleine Substanzmengen recht befriedigend zu nennen, besonders wenn man beachtet, welche prinzipiellen Fehlerquellen der Methode an sich anhaften[4]). Viele der Schwierigkeiten umgeht die Methode von Glocker und Schreiber[4]), die die Erregung der Serienlinien statt durch Kathodenstrahlen durch Röntgenstrahlen bewirken. Als ein Nachteil der Sekundärstrahlmethode ist jedoch zu erwähnen, daß in der *L*-Serie das Intensitätsverhältnis der einzelnen verschiedenen Niveaus zugehörigen Linien von den Anregungsbedingungen stark abhängt. Man darf daher nur solche Linien miteinander vergleichen, deren Intensitätsverhältnis vorher bei derselben Anregungsfrequenz bestimmt worden ist[5]). Der große Vorzug der Emissionsmethode liegt darin, daß sie erlaubt, schon sehr geringe Mengen eines Elementes in einer Substanzmenge nachzuweisen. Deshalb findet sie in solchen Fällen oft praktische Anwendung. Neuerdings wird von Eddy und Laby[6]) als Empfindlichkeit ihrer Methode (Erregung durch Kathodenstrahlen) $1:10^6$ bis $1:10^7$ angegeben, d. h. es soll ein Element, das nur zu 0,00001% in der Legierung vorhanden ist, noch sicher angezeigt werden, wenn nur die nötigen experimentellen Vorsichtsmaßregeln beachtet werden.

Auch die zweite Methode, die Absorptionsmethode, findet Anwendung sowohl bei der qualitativen als auch bei der quantitativen chemischen Analyse. Kennzeichnend für ein Element ist hier die Absorptionsbandkante einer Serie (*K*, *L* usw.). Glocker und Frohnmayer[7]) haben erstmalig die Güte dieser Methode für quantitative Messungen erprobt. Ganz ähnlich

---

[1]) M. Siegbahn, A. E. Lindh u. N. Stensson, ZS. f. Phys. **4**, 61, 1921; D. Coster u. G. v. Hevesy, Nature **111**, 79, 1923; I. Tacke u. O. Berg, Naturwissenschaften **13**, 571, 1925.

[2]) A. Hadding, ZS. f. anorgan. Chem. **122**, 195, 1922.

[3]) D. Coster u. G. v. Hevesy, Nature **111**, 182, 1923; H. Stintzing, ZS. f. phys. Chem. **108**, 51, 1924; G. v. Hevesy, J. Böhm u. A. Faessler, ZS. f. Phys. **63**, 74, 1930.

[4]) R. Glocker u. H. Schreiber, Ann. d. Phys. **85**, 1089, 1928.

[5]) E. Alexander, ZS. f Phys. **75**, 391, 1932.

[6]) C. E. Eddy u. T. H. Laby, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 250, 1929; **135**, 637, 1932; Nature **125**, 524, 1930.

[7]) R. Glocker u. W. Frohnmayer, Ann. d. Phys. **76**, 369, 1925.

führt Moxnes[1]) seine Messungen durch, d. h. er mißt die Intensitäten ebenso wie jene photographisch-photometrisch, nur nach einem verbesserten Verfahren. Ein Fortschritt ist jedoch, daß Moxnes die Schwächung zweier Linien, die der Absorptionskante benachbart und zugleich getrennt durch sie liegen, miteinander vergleicht, während Glocker und Frohnmayer zu beiden Seiten der Kante im kontinuierlichen Gebiete die Schwächung der Intensitäten ausmessen und dann auf die Absorptionskante extrapolieren. Abgesehen davon, daß das Verfahren photographischer Aufnahme und nachfolgender Photometrierung umständlich und zeitraubend ist, dürfte sich nicht die gleiche Genauigkeit erzielen lassen wie bei Intensitätsmessung durch Ionisation, worauf bereits Glocker und Frohnmayer[2]) hingewiesen haben.

Die vorliegende Arbeit hatte sich zur Aufgabe gemacht, zu untersuchen, welcher Grad von Meßgenauigkeit und Meßgeschwindigkeit sich erreichen läßt, wenn man nach der Ionisationsmethode arbeitet und zur Erzeugung monochromatischer Röntgenstrahlen das von Küstner ausgearbeitete Verfahren[3]) heranzieht, das auf Spektralapparat und Photometriergerät verzichtet.

2. Theorie der Absorptionsmethode. Für die Absorption von Röntgenstrahlen gilt allgemein das Absorptionsgesetz

$$I = I_0 \, e^{-\mu d}$$

oder

$$I = I_0 \, e^{-\frac{\mu}{\varrho}\frac{m}{f}}. \tag{1}$$

Dabei setzt sich der Massenschwächungskoeffizient $\frac{\mu}{\varrho}$ aus $\frac{\alpha}{\varrho}$ und $\frac{\sigma}{\varrho}$ zusammen:

$$\frac{\mu}{\varrho} = \frac{\alpha}{\varrho} + \frac{\sigma}{\varrho}.$$

Seine Abhängigkeit von der Wellenlänge λ wird in guter Annäherung beschrieben durch Formeln der Gestalt:

$$\frac{\mu}{\varrho} = a \cdot \lambda^n + \frac{\sigma}{\varrho} \tag{2}$$

mit a und n als Konstanten. In den Gebieten, wo λ gleich der Grenzwellenlänge einer Serie (K-, L- usw. Serie) ist, tritt selektive Absorption ein, und

[1]) N. H. Moxnes, ZS. f. phys. Chem. (A) **152**, 380, 1931.
[2]) R. Glocker u. W. Frohnmayer, Ann. d. Phys. **76**, 369, 1925.
[3]) H. Küstner, ZS. f. Phys. **70**, 324, 468, 1931.

infolgedessen erleidet der Massenschwächungskoeffizient einen Sprung. Beim Überschreiten einer solchen Absorptionsbandkante ändert sich a wesentlich, n dagegen kaum und $\frac{\sigma}{\varrho}$ gar nicht. Wegen

$$\ln \frac{\mu - \sigma}{\varrho} = n \ln \lambda + \ln a$$

ist der Absorptionsverlauf zu beiden Seiten der Kante geradlinig, wenn man $\ln \lambda$ als Abszisse und

$$\ln \frac{\alpha}{\varrho} = \ln \frac{\mu - \sigma}{\varrho}$$

als Ordinate eines rechtwinkligen Koordinatensystems aufträgt (Fig. 1). Will man statt

$$\ln \frac{\mu - \sigma}{\varrho} \text{ nur } \ln \frac{\mu}{\varrho}$$

als Ordinate abtragen, so ergibt sich ebenfalls ein geradliniger Verlauf, falls nur $\frac{\sigma}{\varrho}$ klein gegen $\frac{\mu}{\varrho}$ ist; oder wenn letzteres nicht der Fall ist, ist der Verlauf immerhin auf kleine Bereiche zu beiden Seiten der Kante nahezu geradlinig. Diese Tatsache wird wesentlich benutzt bei der Extrapolation auf die Absorptionskanten.

In der Literatur wird meist der Name „Absorptionssprung" für den Quotienten

$$\left(\frac{\alpha}{\varrho}\right)_k : \left(\frac{\alpha}{\varrho}\right)_l$$

gebraucht und mit δ (δ_K, δ_L, ...) bezeichnet. Man nennt ihn vielleicht besser „Sprungfaktor der reinen Absorption" und definiert den „Absorptionssprung" S als Differenz der Massenschwächungskoeffizienten auf der kurz- bzw. langwelligen Seite der Absorptionskante:

$$S = \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_k - \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_l. \tag{3}$$

Da $\frac{\sigma}{\varrho}$ an der Bandkante keine Unstetigkeit erleidet, also

$$\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_k = \left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_l$$

ist, hebt er sich bei der obigen Differenzbildung heraus, und es ist zugleich

$$S = \left(\frac{\alpha}{\varrho}\right)_k - \left(\frac{\alpha}{\varrho}\right)_l,$$

womit die Bezeichnung „Absorptionssprung" gerechtfertigt erscheint.

Hat man nun statt einer einzigen reinen Substanz (Element) einen Körper, zusammengesetzt aus mehreren verschiedenen Substanzen, im Strahlengange, so muß sich der Massenschwächungskoeffizient $\frac{\mu}{\varrho}$ des Körpers zusammensetzen aus den Massenschwächungskoeffizienten der einzelnen Substanzen, multipliziert mit den entsprechenden prozentualen Massenverhältnissen P. Wir haben daher nach der bekannten Formel zu schreiben:

$$\frac{\mu}{\varrho} = \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_1 P_1 + \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_2 P_2 + \cdots \tag{4}$$

Der Verlauf von $\frac{\mu}{\varrho}$ oder $\ln \frac{\mu}{\varrho}$ zeigt dann an jeder Bandkante aller im Gemisch vorhandenen Substanzen eine Unstetigkeit (Fig. 2). Für die

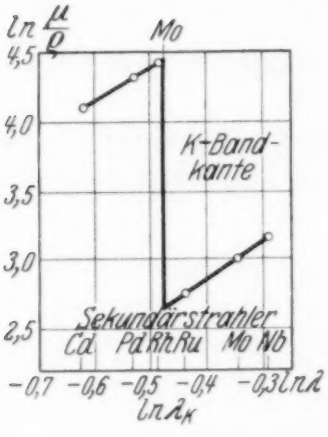


Fig. 1.
Absorptionssprung am reinen Molybdän.

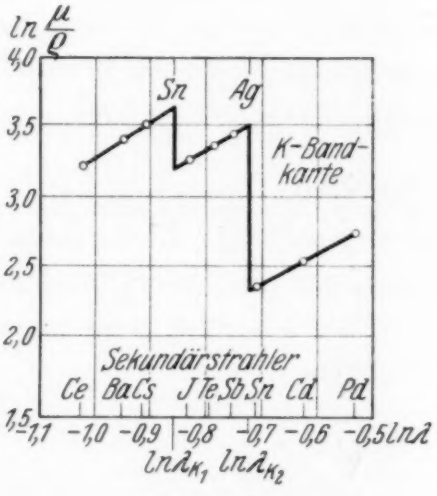


Fig. 2.
Schwächungsverlauf einer Sn-Ag-Legierung.

Substanz 1 an der Stelle $\lambda = \lambda_{K_1}$ ändern sich die Massenschwächungskoeffizienten aller übrigen Substanzen gar nicht. Aus der Schwächungsgleichung (1) erhalten wir also an dieser Bandkante wegen

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{2k} = \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{2l},$$

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{3k} = \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{3l}$$

usw. bei Bildung der Quotienten

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_k : \left(\frac{I}{I_0}\right)_l$$

und durch Logarithmieren

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_k - \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_l = -\left[\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{1k} - \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{1l}\right] \cdot P_1 \frac{m}{f};$$

hieraus ergibt sich wegen

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{1k} - \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{1l} = S_1$$

der Prozentgehalt P_1 der Substanz 1 gemessen an der Kante 1:

$$P_1 = \frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_l - \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_k}{\frac{m}{f} \cdot S_1}, \tag{5}$$

wobei $(I/I_0)_l$, $(I/I_0)_k$, sowie $\frac{m}{f}$ experimentell bestimmt werden müssen. S_1 ist entweder bekannt oder für das betreffende Element durch einen Sonderversuch ebenfalls experimentell zu bestimmen. Daß der genaue Wert von $\frac{\sigma}{\varrho}$ nicht bekannt ist, spielt keine Rolle, da er gar nicht ins Ergebnis eingeht.

3. Versuchsanordnung und Meßfehler. Die Werte I und I_0 wurden für verschiedene Wellenlängen mittels einer zylindrischen Ionisationskammer aus Al-Blech (Länge 26 cm, Durchmesser 15 cm) mit Al-Elektrode gemessen. Die zu analysierende Substanz wurde stets in 20 cm Abstand von der Ionisationskammer in den Strahlengang gestellt. Die monochromatischen Strahlungen wurden unter Anwendung des Filterdifferenzverfahrens von Küstner erhalten [Näheres siehe in [1])]. Grundsätzlich wurde I/I_0 zu beiden Seiten der Bandkante an demselben Präparat bestimmt. Die Dicke des Präparates wurde nach Möglichkeit so gewählt, daß das Meßergebnis von I/I_0 zwischen 0,3 und 0,7 lag; für höhere und niedere Werte muß die Genauigkeit der Messung notwendig geringer sein. Der Fehler bei der Messung der I-Werte bei zwei bis drei Einzelbeobachtungen blieb stets unter $^1/_2\,^0/_0$.

Da die „monochromatischen Strahlungen" zwar im wesentlichen aus dem $\alpha\alpha'$-Dublett der K-Serie der als Sekundärstrahler dienenden Elemente bestehen, aber trotz der stets verwandten Selektivfilter noch einen schwachen Zusatz an $\beta\gamma$-Linien enthalten, so ist es für Präzisionsmessungen erforderlich, den Einfluß der letzteren nach einer von Küstner angegebenen Methode [2]) auszuschalten. Bei den im folgenden beschriebenen Unter-

[1]) H. Küstner, ZS. f. Phys. **70**, 324, 468, 1931.
[2]) H. Küstner, ebenda **77**, 52, 1932.

suchungen wird gezeigt werden, daß man bei Anwendung der Absorptionsanalyse auf diese Korrektur verzichten kann, was für bequemes und schnelles Arbeiten von Vorteil ist.

Um die Genauigkeit der Meßresultate zu kontrollieren, wurden als Mischsubstanzen Filtersätze aus reinen Metallblechen benutzt, deren $\frac{m}{f}$-Werte vorher genau bestimmt worden waren (Wägung und Flächenbestimmung je mit höchstens $1\,^0/_{00}$ Fehler). Bei den Messungen mit Lösungen wurden genau abgewogene Mengen der betreffenden Substanz in einem bestimmten Volumenlösungsmittel (meist Wasser) gelöst. Es ließ sich dann ebenfalls das $\frac{m}{f}$ für die benutzte Küvette berechnen ($^1/_2\,^0/_0$ Fehler).

Zu den Messungen wurden zwei gleiche Küvetten benötigt (siehe Fig. 3). Maßgebend für ihre Konstruktion waren folgende Forderungen: erstens sollte sich die Dicke der Flüssigkeitsschicht genau bestimmen lassen, zweitens sollte sich die Küvette zu Reinigungszwecken leicht auseinander nehmen lassen und dennoch nach dem Zusammensetzen dicht schließen. Zu diesem Zwecke wurden zwei kreisrunde planparallele Glasplatten L von je 0,7 mm Dicke durch die Überwurfmutter U und vermittelst der Gummiringe G gegen den ausgefrästen Ring R gepreßt. Dieser gewährleistete den leicht genau meßbaren Abstand der Platten. Der Ring R wurde verchromt, damit das Metall von Lösungen nicht angegriffen wurde. Um ein Eintrocknen der Lösung zu verhindern, sorgten zwei Hartgummistopfen H für luftdichten Abschluß.

Die zweite Küvette wurde jedesmal mit dem Lösungsmittel gefüllt und als Vergleichsküvette bei der Messung von I_0 in den Strahlengang gestellt. Dadurch konnte direkt der Gewichtsanteil einer Komponente des gelösten Stoffes allein zu der eingewogenen Substanzmenge bestimmt werden. Erfolgte eine stärkere Verdrängung des Lösungsmittels durch die gelöste Substanz (abzulesen an der Volumenzunahme bei Zugabe der Substanz), so mußten die I_0-Werte, gemessen mit der Küvette II, wegen zu großer, durchstrahlter Flüssigkeitsmenge korrigiert werden auf Grund einer Absorptionsmessung des Lösungsmittels allein für zwei oder drei Wellenlängen.

Die benutzten Materialien wiesen an Fremdbeimengungen höchstens 0,1 % auf. Die Lieferanten der einzelnen Substanzen waren: für Kupfer Herbig & Co., Molybdän Osram, Silber Heraeus, Zinn Schuchardt, Zinnchlorür Schuchardt und Ammoniummolybdat Kahlbaum.

Die Extrapolation von der kurzwelligen bzw. langwelligen Seite auf die Absorptionsbandkante hat natürlich, wie jede Extrapolation, eine gewisse Unsicherheit in sich. Ob und wie weit sie erlaubt ist, entscheidet allein der Erfolg. Deshalb wurde auch die Absorptionsmethode einer eingehenden Prüfung in dieser Richtung unterzogen.

4. Messung von Absorptionssprüngen. Die Anwendung des Verfahrens setzt die genaue Kenntnis des Absorptionssprunges S voraus. Die in der Literatur angegebenen Zahlenwerte divergieren zu stark, um sich im Vorliegenden darauf zu stützen. Deshalb wurden sie für einige Elemente für die

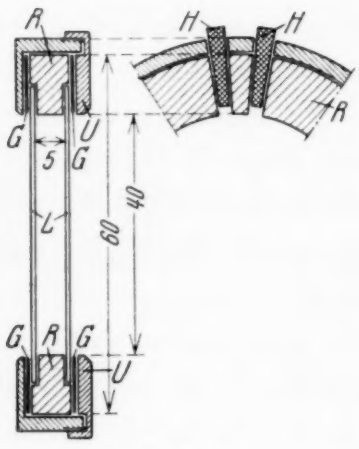


Fig. 3.

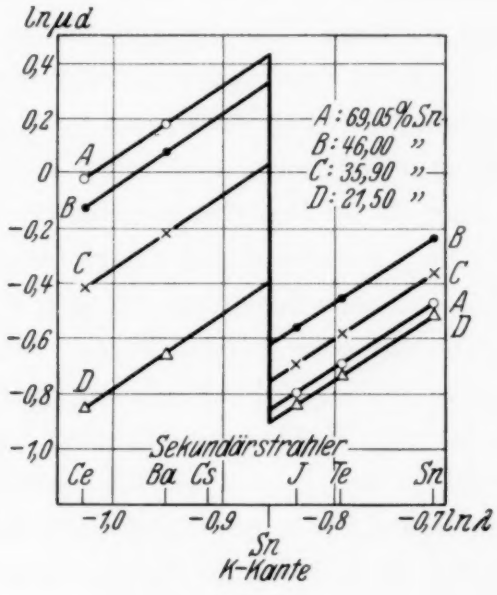


Fig. 4.
Cu-Sn-Legierungen von verschiedenem Mischungsverhältnis.

Untersuchung neu bestimmt. Eine systematische Arbeit in dieser Richtung ist im hiesigen Institut in Angriff genommen. Da, wie schon erwähnt, die $\frac{\mu}{\varrho}$-Meßpunkte nach Küstner[1]) zu korrigieren sind, erhält man einen unkorrigierten und einen korrigierten S-Wert. Wie später gezeigt wird,

Tabelle 1. Absorptionssprünge.

Element	$S_{\text{unkorr.}}$	$S_{\text{korrig.}}$	S nach Glocker und Frohnmayer
29 Cu	246,2	258,9	—
42 Mo	72,30	73,65	69
47 Ag	42,03	42,82	45
50 Sn	33,72	34,58	34

[1]) H. Küstner, ZS. f. Phys. **77**, 52, 1932.

sind beide Werte für die Anwendung der Methode brauchbar. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 1 zusammengestellt und mit denen von Glocker und Frohnmayer[1]) verglichen.

5. Anwendung der Methode. Prinzipiell kam es darauf an, die Genauigkeit der Methode zu prüfen. Aus diesem Grunde war für die vorliegenden Versuche nicht ausschlaggebend, für welche Mischungen und Legierungen der Chemiker und die Technik gerade Interesse haben, sondern für die Wahl der untersuchten Stoffe war allein bestimmend, aus welchen man quantitativ eine Kontrolle der Meßergebnisse ziehen konnte. Deshalb wurden auch keine Legierungen verwandt, sondern übereinander gelegte Metallfolien, bei denen man aus Wägung und Flächenbestimmung das Gewichtsverhältnis der einzelnen Komponenten kontrollieren konnte. So wurde auch z. B. der Mo-Gehalt nicht in Eisen, was zu wissen den Chemiker interessiert, sondern in Kupfer bestimmt, weil reines Eisen in Folien nicht erhältlich war und Cu dem Fe im periodischen System nahe benachbart liegt.

Die Untersuchungen erstreckten sich

1. auf eine Mischung aus zwei Elementen, deren K-Absorptionskanten weit voneinander entfernt liegen: als Beispiel diente die Cu—Sn-Legierung, die in verschiedenen Mischungsverhältnissen (siehe Tabelle 3) hergestellt wurde. Die K-Absorptionskanten liegen für 29 Cu bei $\lambda_K = 1{,}375$ Å und für 50 Sn bei $\lambda_K = 0{,}4239$ Å, also fast 1 Å auseinander. Zur Messung standen auf der kurzwelligen Seite der Zinn-K-Kante die Sekundärstrahler Ce, Ba, Cs und auf der langwelligen Seite J, Te, Sn zur Verfügung; und entsprechend zu beiden Seiten der Kupfer-K-Kante Mo, Y, Se, As bzw. Zn, Cu, Co. Meist empfiehlt sich bei hohen Prozentsätzen der Sn-Komponente eine Bestimmung des Zinngehaltes nur an der Sn K-Kante; wegen zu großer Absorption im längerwelligen Gebiete der Cu K-Kante verringert sich dort der Cu-Absorptionssprung zu sehr, um noch genügend genau bestimmt werden zu können.

Von einer Cu—Sn-Mischung sei ein Teil des Meßprotokolles mit rechnerischer Auswertung wiedergegeben (Tabelle 2).

Tabelle 2.

	Sekundärstrahler	I_0	I	I/I_0	$\mu d = -\ln I/I_0$	$\ln \mu d$
1	58 Ce	58,48	38,15	0,653	0,426	— 0,853
2	56 Ba	46,25	27,38	0,5915	0,525	— 0,644
3	53 J	63,15	40,80	0,647	0,435	— 0,832
4	52 Te	71,97	44,21	0,615	0,486	— 0,7215
5	50 Sn	77,08	42,17	0,5473	0,6029	— 0,506

[1]) R. Glocker u. W. Frohnmayer, Ann. d. Phys. **76**, 369, 1925.

Durch geradlinige graphische Extrapolationen auf die Zinn-K-Kante (Fig. 4, Kurve D) findet man die μd-Werte:

	$\ln \mu d$	μd
kurzwellige Seite	— 0,385	0,6805
langwellige Seite	— 0,900	0,4066

$$(\mu d)_k - (\mu d)_l = 0{,}2739.$$

Somit errechnet sich nach der Formel (5) der in unserer Cu—Sn-Legierung vorhandene prozentuale Anteil des Zinns:

$$P_1 = \frac{0{,}2739}{0{,}03806 \cdot 33{,}72} = 0{,}2135,$$

d. h. 21,35% Sn. Aus Wägung ist bekannt:

$$P_1 = 21{,}50\,\% \text{ Sn}.$$

Der Fehler beträgt also:

$$\Delta = \frac{0{,}15}{21{,}50} \cdot 100 = 0{,}7\,\%.$$

Für dieselbe Legierung wurde auch der Cu-Gehalt an der Cu K-Kante bestimmt. Die Messung ergab:

$$(\mu d)_k - (\mu d)_l = 7{,}193.$$

Also ist

$$P_2 = \frac{7{,}193}{0{,}03806 \cdot 246{,}2} = 0{,}7680,$$

d. h. 76,80% Cu. Nach der Wägung müßte die Legierung

$$78{,}50\,\% \text{ Cu}$$

enthalten. Der Fehler beträgt demnach:

$$\Delta = \frac{1{,}70}{78{,}50} \cdot 100 = 2{,}2\,\%.$$

Der Meßfehler an der Cu K-Kante ist beträchtlich größer als der an der Sn K-Kante. Der Grund liegt darin, daß durch die Sn-Beimischung die Absorption an der Cu K-Kante so sehr erhöht ist, daß die I/I_0-Werte kleiner als 0,1 ausfallen. Dies ist, wie schon erwähnt, sehr ungünstig. Beheben läßt sich der hohe Fehler zum Teil dadurch, daß man an der Cu K-Kante mit einer etwas dünneren Folie von derselben Mischung arbeitet, die aber nicht zur Verfügung stand.

2. Ferner wurde eine Mischung, bestehend aus zwei Elementen mit nahe benachbarter K-Absorptionskante, untersucht. Gewählt wurde hierfür die Sn—Ag-Kombination. Die K-Absorptionsbandkanten sind: für 50 Sn $\lambda_K = 0{,}4239$ Å und für 47 Ag $\lambda_K = 0{,}4848$ Å, deren Abstand also ungefähr 0,06 Å beträgt. Zwei Mischungsverhältnisse, das eine Mal Sn, das andere Mal Ag als am stärksten vertretene Komponente, wurden von dieser Legierung analysiert. Die Versuchsresultate sind ebenfalls in der Tabelle 3 eingetragen. Fig. 2 zeigt eine Messung für eine Sn—Ag-Legierung vom Mischungsverhältnis 42,3% Sn und 57,7% Ag.

Bei Anwendung der Methode auf Lösungen hat man mit großer Sorgfalt vorzugehen. Die Küvetten müssen gut abdichten, und ferner darf sich die Flüssigkeit in der Küvette nicht verändern, weder in bezug auf Konzentration noch in bezug auf Qualität (siehe Beschreibung der Küvetten in 3.). Die Benutzung von Kohlemembranen als seitenwandiger Verschluß der Küvetten war aus diesen Gründen nicht möglich. Planparallele Glasplatten (Dicke 0,7 mm) erwiesen sich, wenn sie auch bedeutend stärker absorbierten, als sehr brauchbar.

Tabelle 3.

Legierung	Kurven-darstellung	Mischungsverhältnis durch		Gemessen an Bandkante von	Meßfehler	Mittel aus den Ergebnissen an beiden Bandkanten	Fehler	Meßzeit
		Wägung	Absorptionsmessung					
	Fig.	%	%		%	%	%	Std.
Cu—Sn	4 A	30,95 Cu 69,05 Sn	68,75 Sn	Sn (g)	— 0,44			3
Cu—Sn	4 B	54,00 Cu 46,00 Sn	45,75 Sn	Sn (g)	— 0,54			
Cu—Sn	4 C	64,10 Cu 35,90 Sn	35,70 Sn	Sn (g)	— 0,56			2
Cu—Sn	4 D	78,50 Cu	21,35 Sn	Sn (g)	— 0,70	22,27 Sn	+ 3,6	
		21,50 Sn	76,80 Cu	Cu (u)	— 2,2	77,73 Cu	— 1,0	
Ag—Sn		40,70 Ag	40,3 Ag	Ag (g)	— 0,98	40,5 Ag	— 0,49	2½
		59,30 Sn	59,3 Sn	Sn (g)	0	59,5 Sn	+ 0,34	
Ag—Sn	2	57,70 Ag	58,5 Ag	Ag (g)	+ 1,4	57,7 Ag	0	2
		42,30 Sn	43,1 Sn	Sn (g)	+ 1,9	42,3 Sn	0	
Mo—Cu		4,9 Mo	4,8 Mo	Mo (g)	— 2,0			2

Anmerkung: g = günstig. u = ungünstig.

Ich stellte mir die Aufgabe, den Sn-Gehalt im Zinnchlorür ($SnCl_2$) und den Mo-Gehalt im Ammoniummolybdat ($(NH_4)_2MoO_4$) zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 enthalten. Herrn Professor Jander und Herrn cand. chem. König bin ich zu ganz besonderem Dank verpflichtet für die Ausführung einer quantitativen Analyse des benutzten Ammoniummolybdats auf rein chemischem Wege als Kontrollmessung.

Tabelle 4.

Lösungen	Mischungsverhältnis aus		Gemessen an Bandkante von	Meßfehler	Meßzeit
	Wägung	Absorptionsmessung			
	%	%		%	Std.
$SnCl_2$	62,6 Sn	61,6 Sn	Sn	— 1,6	$2^1/_2$
$(NH_4)_2MoO_4$	54,7 Mo	53,6 Mo	Mo	— 2,0	2

6. Diskussion der Meßergebnisse. In den Tabellen 3 und 4 sind die erhaltenen Meßergebnisse eingetragen und mit den durch Wägung bestimmten Mengen verglichen. Der prozentuale Meßfehler liegt wohl immer unter 2%, sehr häufig sogar bei einigen Promille, die Dauer einer Messung zwischen 2 und 3 Stunden. Für die Messung gibt es stets eine günstigere und eine ungünstigere Absorptionsbandkante, die in der Tabelle mit *g* und *u* bezeichnet sind. Bei nahe benachbarten Elementen empfiehlt sich stets eine Bestimmung an beiden Absorptionskanten, da beide nahezu gleich günstig für die Messung sind, wenigstens immer dann, wenn sie etwa in gleichen Anteilen in der Mischung auftreten (siehe Ag—Sn-Mischungen). Der Meßfehler im Ergebnis wird dadurch nur verringert. Anders ist es, wenn die Absorptionskanten der beiden Elemente weit entfernt voneinander liegen. In diesem Falle ist selbst dann, wenn das leichtere Element prozentual im Übergewicht vertreten ist, die Bestimmung an der Kante des leichteren Elementes bedeutend ungenauer (siehe Cu—Sn-Legierungen). Durch die Mittelbildung aus den Messungen an beiden Kanten wird das erste Ergebnis nur verschlechtert. Bei den Messungen mit Lösungen ist der prozentuale Fehler größer, bleibt jedoch unter 2%.

Gemessen wurden auf jeder Seite einer Kante zwei bis drei Punkte. Die Genauigkeit der Kurvendarstellung (siehe Fig. 4) zeigt aber, daß schon zwei Punkte stets genügen. In allen Fällen, wo man auf Kontrolle zu verzichten bereit ist, genügt sogar je ein Punkt auf jeder Seite der Absorptions-

kante. Denn die Richtung der Geraden im logarithmischen Koordinatensystem ist durch den Wert von n im λ^n-Gesetz (2) festgelegt. Messung von weiteren Punkten würde nur Abweichungen entsprechend der Ungenauigkeit der Messung jedes einzelnen Punktes ergeben.

7. Anwendungsmöglichkeit der Methode. Quantitative chemische Analysen sind gerade für Metallegierungen oft sehr langwierig (1 bis 2 Tage) und schwierig. Hier wird die verbesserte Absorptionsmethode gute Dienste leisten, da sie in kurzer Zeit (höchstens 2 bis 3 Stunden Messung) das Ergebnis mit derselben Genauigkeit liefert. Man hat die zu analysierende Substanz nur in Blechform (Folien von der Dicke einiger Hundertstel Millimeter) zu bringen. Falls dies nicht möglich ist, gibt man den Stoff in Lösung; dann kann man ihn entweder in der Küvette untersuchen, oder man wendet das bekannte Verfahren an [z. B. auch von Küstner[1]) angewandt bei Messung von L-Sprüngen], indem man die gelöste Substanz von einer Reihe Filterpapieren aufsaugen läßt und dann trocknet. Wie schon erwähnt, wurden bei den vorliegenden Messungen stets zwei bis drei Punkte auf jeder Seite einer Bandkante gemessen; bei Verzicht auf Kontrolle genügen jedoch auch schon zwei Meßpunkte, je einer auf der kurzwelligen und der langwelligen Seite der Absorptionskante, so daß die Ausführung der Analyse dann also nur 40 Minuten in Anspruch nimmt. Ein Vorteil der Methode ist auch, daß man abgeschmolzene technische Röhren verwenden kann und die kostspielige und umständliche Pumpanlage spart. Bei Verwendung von Strahlenschutzröhren kann man ferner die Intensität der Strahlung noch leicht auf etwa das 40fache steigern, wenn man mit dem Sekundärstrahler auf etwa 10 cm an den Fokus herangeht.

8. Zusammenstellung neu gemessener physikalischer Konstanten. Zum Schluß seien noch in einer Tabelle die gefundenen Konstanten a und n der Schwächungsgleichung (2) für die untersuchten Elemente zusammengestellt (Tabelle 5).

Tabelle 5. Konstanten der Gleichung (2).

	n_k	n_l	a_k	a_l
29 Cu . .	2,7	2,7	121	16,0
42 Mo . .	2,6	2,7	314	53,2
47 Ag . .	2,5	2,7	330	60,3
50 Sn . .	2,6	2,7	375	70,1

[1]) H. Küstner, Phys. ZS. **33**, 46, 1932.

Zu bemerken ist, daß n nicht dieselbe Genauigkeit wie S und $\frac{\mu}{\varrho}$ selbst hat, da der Wert von n nur einem kleinen Bereiche der Absorptionskurve um die Bandkante entnommen ist.

Aus den Absorptionssprüngen S_K läßt sich auch der Sprungfaktor der reinen Absorption S_K berechnen und mit dem thoeretischen Werte vergleichen, der nach Richtmyer[1]) und nach Jönsson[2]) $= \frac{\lambda_{L_I}}{\lambda_K}$ sein soll. Dies ist in Tabelle 6 geschehen. Die verschiedenen $\frac{\sigma}{\varrho}$ ergeben verschiedene Werte für δ_K. Bei der Berechnung ist einmal $\frac{\sigma}{\varrho} = 0$ und dann der von Jönsson angegebene Wert eingesetzt. Zugleich wurde aus den so erhaltenen Werten von δ_K die relative Zahl der emittierten K-Elektronen nach der Beziehung

$$\frac{n_K}{n_K + n_L + \cdots} = \frac{\delta_K - 1}{\delta_K}$$

berechnet.

Tabelle 6. Sprungfaktor δ_K und relative Elektronenemission.

Element	$\frac{\sigma}{\varrho}$	Experiment δ_K	Theorie $\frac{\lambda_{L_I}}{\lambda_K}$	Experiment $\frac{\delta_K - 1}{\delta_K}$	Theorie $\frac{\lambda_{L_I} - \lambda_K}{\lambda_{L_I}}$
29 Cu	0	8,0	8,2	0,87	0,88
	0,29	8,1		0,88	
42 Mo	0	6,1	6,9	0,84	0,86
	0,57	6,4		0,84	
47 Ag	0	5,8	6,7	0,83	0,85
	0,65	6,2		0,84	
50 Sn	0	5,6	6,5	0,82	0,85
	0,68	6,1		0,84	

[1]) F. K. Richtmyer, Nature **120**, 915, 1927.
[2]) A. Jönsson, Dissertation Upsala 1928, S. 62.

Der theoretisch zu erwartende geringe Gang mit der Atomnummer kommt auch im Experiment deutlich zum Ausdruck (Spalte 5 und 6 der Tabelle 6).

In der Fig. 5 sind die Meßergebnisse der Absorptionssprünge der vier untersuchten Elemente Cu, Mo, Ag und Sn zusammengestellt. Im ganzen

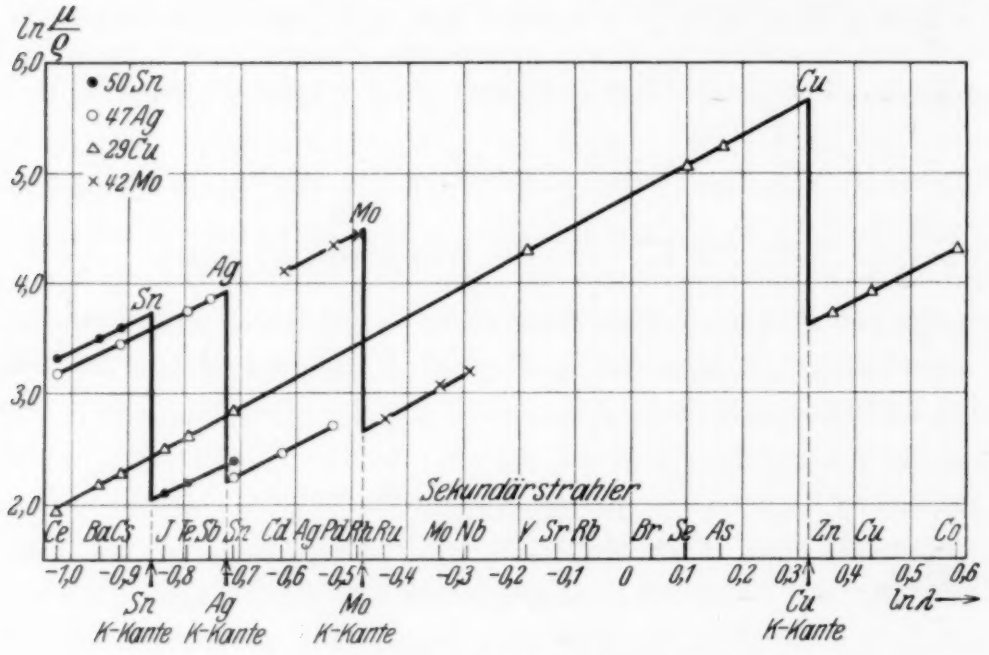


Fig. 5. Absorptionssprünge von Cu, Mo, Ag, Sn.

untersuchten Bereich von etwa 1 Å zeigt der logarithmische Absorptionsverlauf für Cu auf der kurzwelligen Seite der K-Bandkante einen vollkommen linearen Verlauf.

Die Arbeit wurde im Laboratorium für Medizinische Physik an der Chirurgischen Universitätsklinik ausgeführt. Vielen herzlichen Dank sage ich Herrn Professor Dr. Hans Küstner für Anregung und stete Förderung der Arbeit. Ganz besonderen Dank schulde ich auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die durch Überlassung einer Stabilivoltanlage sowie einer hochempfindlichen Dämpfungswaage die Durchführung der Arbeit ermöglichte, ferner der Osram G. m. b. H. für die freundliche Schenkung der benutzten Molybdänbleche.

Über den Nachweis von γ-Strahlen bei der Zertrümmerung von Lithium.

Von **H. Rausch von Traubenberg, A. Eckardt** und **R. Gebauer** in Kiel.

(Eingegangen am 1. Februar 1933.)

Wir hatten bei unseren Versuchen über Atomzertrümmerung durch Protonen beobachtet, daß die durch die α-Strahlen auf dem Sidotschirm hervorgerufenen Szintillationen starke Intensitätsunterschiede aufwiesen, und Untersuchungen darüber in Angriff genommen, ob diese Energieunterschiede durch eine gleichzeitig auftretende γ-Strahlung erklärt werden können. Insbesondere sollte die Frage untersucht werden, ob sich in manchen Fällen die bei der Aufnahme des Protons in den Lithiumkern frei werdende Energie vollständig in γ-Strahlung umsetzt, wobei Be 8 und Li 7 entstehen würde. Inzwischen haben Cockcroft und Walton ihre bereits früher ausgesprochene Vermutung[1]), daß Teile der Umwandlungsenergie in anderer Form als in der kinetischen Energie der α-Teilchen auftreten könnten, z. B. in Form von γ-Strahlen, durch den neuen Befund[2]) gestützt, daß bei Li zwei Gruppen von α-Strahlen von 8,4 und 2 cm Reichweite auftreten.

Es ist uns nun mit Hilfe eines Geiger-Müller-Zählrohres der Nachweis gelungen, daß bei der Li-Zertrümmerung tatsächlich γ-Strahlen entstehen. Wir benutzten dabei die von uns beschriebene Kanalstrahlröhre mit nur einer Spannungsstufe[3]). Die Messung wurde so vorgenommen, daß das Lithium auf einer Messingplatte befestigt war und abwechselnd die mit Li bedeckte Seite und die Li-freie Seite der Platte in den Gang des Protonenstrahls gedreht wurde. Auf diese Weise gelang es, den Beitrag der bei der Kanalstrahlerzeugung entstehenden Röntgenstrahlen, die ebenfalls auf das Zählrohr wirken, zu bestimmen. Bei den von uns benutzten niedrigen Spannungen[4]) kommt eine Zertrümmerung der Cu- und Zn-Atome nicht

[1]) J. D. Cockcroft u. E.T. S.Walton, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 241 (Fußnote), 1932.

[2]) J. D. Cockcroft u. E. T. S. Walton, Nature **131**, 23, 1933.

[3]) H. Rausch von Traubenberg, A. Eckardt u. R. Gebauer, Die Naturwissensch. **21**, 26, 1933.

[4]) Entladespannung an der Röhre etwa 45 kV.

in Betracht. Der Zähler befand sich mit seinem vorderen Ende etwa 8 cm von der Li-Platte entfernt und war in eine dicke Metallhülle eingebettet. Es ergab sich ein deutlicher Überschuß der Ausschläge des Zählers beim Hereindrehen des Lithiums. Die Zahl der gezählten γ-Impulse war von der gleichen Größenordnung wie die Zahl der unter denselben Entladungsbedingungen beobachteten α-Szintillationen.

Wir beabsichtigen die Versuche fortzusetzen und insbesondere die Härte der γ-Strahlen zu bestimmen.

Kiel, Institut für Experimentalphysik, 25. Januar 1933.

Berichtigung

zu der Arbeit: Untersuchungen an schnellschwingenden Pendeln in Flüssigkeiten[1]).

Von **A. Krebs** und **H. Landsberg.**

Im Anschluß an Fig. 2, S. 779, ist in der 14. Zeile v. u. „Frequenz" durch „Kapazität" und in der 11. Zeile v. u. „Schwingungszahlen" durch „Kapazitätswerte" zu ersetzen.

---

[1]) ZS. f. Phys. **79**, 776, 1932.

(Mitteilung aus dem Rostocker Physikalischen Institut.)

Magnetische Ablenkung der Ultrastrahlen in der Wilsonkammer.

Von **Paul Kunze** in Rostock.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 6. November 1932.)

Eine Wilsonkammer befindet sich im Magnetfeld einer eisenlosen Stromspule für 500 kW. Die Wilsonspuren der Ultrastrahlen werden durch das Magnetfeld je nach der Ladung der Ultrapartikeln rechts oder links abgekrümmt. Wenn man über Ladung, Masse und Einfallsrichtung der Ultrapartikeln entsprechende Voraussetzungen macht, ergeben sich aus Krümmung und Feldstärke die Energien der Partikeln. Das vorliegende Beobachtungsmaterial enthält auf 75 Platten zusammen 61 Einfachspuren, 13 Doppelspuren und eine Dreifachspur, insgesamt also 90 Spuren. Die Mehrfachspuren werden in einer nachfolgenden Veröffentlichung besprochen; in der vorliegenden Arbeit wird nur die Energieverteilung diskutiert. Die schnellste meßbare Partikel hatte 2660 Millionen Volt, zwei andere nicht mehr ausmeßbare Partikeln besaßen mehr als 3500 bzw. 9200 Millionen Volt. Positiv geladene Ultrapartikeln waren etwas häufiger als negative. Die Häufigkeitsverteilung der Spuren auf der Energieskale zeigt keine markanten Besonderheiten, sondern entspricht eher einem monoton abfallenden Kontinuum.

Es ist möglich, daß die am Erdboden auftretende Ultrastrahlung ein Gemisch von Quanten und Partikeln ist. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich jedenfalls mit den korpuskularen Ultrastrahlen allein, und unterwirft diese einer magnetischen Analyse in der Wilsonkammer. Ein vorläufiger Überblick über das Ergebnis der Energiemessungen wurde bereits vor kurzem[1]) gegeben; in der vorliegenden Arbeit folgt der ausführliche Bericht. Im ersten Abschnitt wird die Apparatur beschrieben, im zweiten das Resultat der Energiemessungen besprochen, im dritten einige Beispiele von Ultrastrahlspuren gezeigt.

I. Apparatur.

Das Hauptproblem ist die Erzeugung eines gut homogenen Magnetfeldes von etwa 18000 Gauß für die Wilsonkammer mittlerer Größe. Es wurde der zwar technisch schwere, aber zugleich eleganteste Weg des eisenlosen Magnetismus beschritten, der bei extremen Anforderungen an Intensität oder Ausdehnung des Feldes dem Eisenmagnetismus überlegen ist. Die Feldstärke in einer eisenlosen Spule wächst mit der Wurzel aus der

[1]) P. Kunze, ZS. f. Phys. **79**, 203, 1932.

Stromenergie, und zur Erzeugung eines Feldes von 20000 Gauß in einer Kupferspule benötigt man mindestens eine Gleichstromenergie der ungewöhnlichen Größe von 500 kW, die das Institut natürlich nicht dem Stadtnetz entnehmen konnte. Die Arbeit wurde deshalb in die Gleichstromzentrale der Stadt Rostock verlegt, wo uns von seiten der Herren des Elektrizitätswerkes das größte Entgegenkommen zuteil wurde. Täglich wurden für unseren Bedarf zwei eiserne Quecksilber-Großgleichrichter in den stromarmen Morgenstunden vom Stadtnetz abgetrennt und uns zur Verfügung gestellt. Die beiden Gleichrichter lieferten in Parallelschaltung 500 Volt und 1000 Amp., und dienten zur Speisung der wassergekühlten Stromspule. Die Spule ist vom Kabelwerk Oberspree der AEG konstruiert und gebaut worden, sie hat bei Zimmertemperatur einen Widerstand von $^1/_2$ Ohm, sowie ein Gewicht des Wicklungskupfers von 1100 kg.

Der elektrodynamische Expansionsdruck, summiert über alle Wicklungslagen, betrug 20 Atm., war also bei der stabilen Ausführung der Spule noch ungefährlich. Das magnetische Streufeld eines solchen großen Dipols ist gewaltig und in weitem Umkreis störend; der photographische Verschluß bleibt hängen, die dicht vor der Spule liegende Kamera muß besonders versteift sein, Bogenlampen werden ausgeblasen, in der Nähe befindliche Zugmagnete versagen, Meßinstrumente werden gestört usw. Vor jedem Arbeitsbeginn mußte der Umkreis des Arbeitsplatzes sorgfältig nach jedem zufällig liegengebliebenen Stück Eisen abgesucht werden. Trotzdem kam es öfter vor, daß unverfänglich aussehende Blechplakate, Kassetten, übersehene Nägel usw. beim Stromeinschalten durch die Luft sausten.

Das Einschalten des Spulenstromes erfolgte niederspannungsseitig, das Ausschalten aber mußte hochspannungsseitig erfolgen, da ein sicheres Abschalten auf der 1000 Amp.-Seite nicht gegeben war. Zur Betätigung der verschiedenen Schalter und des Aufbaues waren drei bis vier Mann nötig, und ich bin Herrn Ingenieur Wickner sehr zu Dank verpflichtet, daß er mir mit seinen Leuten dabei bereitwilligst Hilfe leistete.

Die liegende Wilsonkammer hatte 164 mm Innendurchmesser und 42 mm Höhe in expandiertem Zustand. Die Auslösung der verschiedenen Ventile, Hilfsschalter, Lichtklappen usw. erfolgte elektromagnetisch, wegen des Streufeldes über lange Zugdrähte von einem entfernten Tisch.

Die Stromspule erwärmte sich pro Sekunde etwa um 1°. Sie vertrug darum insgesamt nur 50 sec Stromdauer, und wurde deshalb für jede Expansion neu eingeschaltet. Da der Strom 2 sec Anlaufzeit hatte, betrug der Strombedarf pro Expansion 3 sec. Pro Arbeitsschicht konnten daher nicht mehr als 18 Aufnahmen gemacht werden, und da die Spule volle 24 Stunden zur Wiederabkühlung brauchte, war pro Tag nur eine Arbeitsschicht möglich.

II. Energie der Ultrapartikeln.

In der Fig. 1 sind die 90 Spuren eingetragen, welche im Verlauf der Arbeit auf den Photoplatten erhalten wurden; 61 davon traten als Einzelspuren auf, 13 als Doppelspuren, und 1 als Dreifachspur. Die magnetische



Fig. 1. Die 90 Ultrastrahlspuren in der Wilsonkammer.

Spurkrümmung ist in der Mehrzahl der Fälle klein bis sehr klein; stark gekrümmte Spuren sind seltener, und wohl ohne größere Bedeutung für das Ultrastrahlproblem. Die Bestimmung der Partikelenergie aus der Spurkrümmung wurde unter folgenden Voraussetzungen durchgeführt:

A. Die Ultrapartikeln kommen nur aus dem oberen Halbraum.

Durch diese Festsetzung definiert man bei gegebenem Krümmungssinn das Ladungsvorzeichen. Die Annahme dürfte in Meereshöhe, insbesondere für die schnellen Partikeln, ungefähr zutreffen. Mit abnehmender Partikelenergie wird sie auch in Meereshöhe zunehmend fraglich, doch kann man dann am Aussehen der Spuren meist leicht zwischen Elektronen und Nichtelektronen unterscheiden. Die Nichtelektronen sind aber stets positiv; vgl. nachfolgendes. Eine gewisse Bestätigung für die Bevorzugung des oberen Halbraumes ergibt sich aus der Diskussion der reellen Mehrfachspuren, deren gemeinsamer Ursprung in der Regel im oberen Halbraum zu liegen scheint.

B. Die negativen Ladungsträger sind Elektronen.

Diese Annahme dürfte wohl einwandfrei sein, denn negative Ionen können bei diesen Geschwindigkeiten nicht existieren, und nackte Kerne mit negativem Ladungsüberschuß sind aus Stabilitätsgründen gleichfalls

unmöglich. Wir können also annehmen, daß die Ultrapartikeln entweder aus negativen Elektronen oder aus positiven Nichtelektronen bestehen.

C. Bei diesen positiven Nichtelektronen soll es sich um Protonen handeln.

Diese Festsetzung erfolgt in Ermangelung anderweitiger exakter Kenntnisse und hat nur provisorischen Charakter. Sie mag für die schnellsten Partikeln zutreffen, da allenfalls vorhandene komplexe Kerne von nahezu Lichtgeschwindigkeit die Neigung haben dürften, im Verlauf der Zusammenstöße mit anderen ruhenden Kernen in ihre Bestandteile zu zerfallen. Im Gebiet mittlerer und kleinerer Energien besteht aber prinzipiell die Möglichkeit, daß positive Kerntrümmer auftreten, deren Ladung und Masse diejenige der Protonen übertrifft.

Eine Vergrößerung von Ladung oder Masse bei Konstanthaltung der Energie führt zu einer Vermehrung der spezifischen Ionisation. Insbesondere müßte sich bei relativistischen Geschwindigkeiten eine gegenüber dem Proton vergrößerte Ladung sehr stark im Aussehen der Spur bemerkbar machen, denn nach Bethe[1]) wächst der Energieverlust einer Ultrapartikel mit der zweiten Potenz seiner Ladung. Eine eingehende Besprechung des Aussehens der Spuren erfolgt vielleicht in einer späteren Veröffentlichung; hier sei nur gesagt, daß das Aussehen der positiven Spuren jedenfalls keinen großen Schwankungen unterworfen ist, so daß die positiven Ladungen in der Regel gleich der Einheitsladung sein werden.

Die beobachteten kleinen und sehr kleinen Krümmungen positiver Teilchen sind nicht erklärbar durch Umladungserscheinungen an einer allenfallsigen Elektronenhülle oder gar an der Ladung des nackten Kernes selbst. Denn zur Ausbildung einer mehr oder weniger unvollständigen Elektronenhülle dürfte es bei diesen Geschwindigkeiten nicht kommen, wie die Erfahrung an den Umladungen schneller α-Strahlen lehrt. Ebensowenig sind häufige Ladungs- oder Massenänderungen an freiliegenden nackten Kernen zu erwarten, da solche Prozesse in Normalluft sehr selten sind. Wenn man also positive Ultrapartikeln in der Wilsonkammer einer magnetischen Ablenkung unterwirft, so wird ihre Ladung und Masse längs der Spur unverändert und die beobachtete Krümmung nicht das statistische Mittel aus einzelnen Teilkrümmungen sein. Bei der Ablenkung der Ultrapartikeln im magnetisierten Eisen selbst[2]) werden allerdings Störungen durch Umladungen möglich sein.

Schließlich ist noch zu sagen, daß die Unsicherheit in der Kenntnis der Partikelmasse bei sehr großen Energien mehr und mehr verschwindet. Für die magnetische Krümmung gilt

$$Hr = \frac{1}{300}\sqrt{V(V + 2V_0)},$$

[1]) H. Bethe, ZS. f. Phys. **76**, 293. 1932.
[2]) Z. B.: L. M. Mott-Smith, Phys. Rev. **37**, 1001, 1931.

wobei V die kinetische Energie der bewegten, V_0 die Energie der ruhenden Partikel im Voltmaß ist. Für sehr große Energien $V \gg V_0$ werden alle Massen gleicher Ladung und Energie gleichstark gekrümmt.

Die Resultate, die sich so mit obigen drei Annahmen ergeben, zeigt Tabelle 1, welche die Energie der Ultrapartikeln im Voltmaß angibt. Die mit Fragezeichen versehenen Energieangaben sind sehr unsicher. Die Tabelle enthält 41 positive und 28 negative Teilchen, sowie 21 Teilchen unbekannter Ladung. Die erste Spalte enthält die Protonen, die zweite

Tabelle 1. Voltenergien der Ultrapartikeln.

+	−	(−)
	etwa $^1/_2 \cdot 10^6$ Volt	$> 50 \cdot 10^6$ Volt
$+ 2 \cdot 10^6$ Volt	etwa $^1/_2$	> 50
6	7	> 130
9	14	> 140
12 -	24	> 240
15	27	> 315
32	35	> 320
44	35	> 450
49?	37	> 470
58	50	> 540
65	95	> 600
70	160	> 690
73	330	> 700
75	345	> 720
82	370	> 1190
120	400	> 1840
160?	505	> 2300
160	585?	> 2380
200	700	> 2460
220	750	> 3500
220	820?	> 9200
225	920	
245	940	
245	1050	
260	1290	
375	1600	
470	2150	
530	2660	
545?		
590		
610		
620?		
760?		
770		
845		
970		
1040		
1060		
1060		
1120		
1750		
1850		

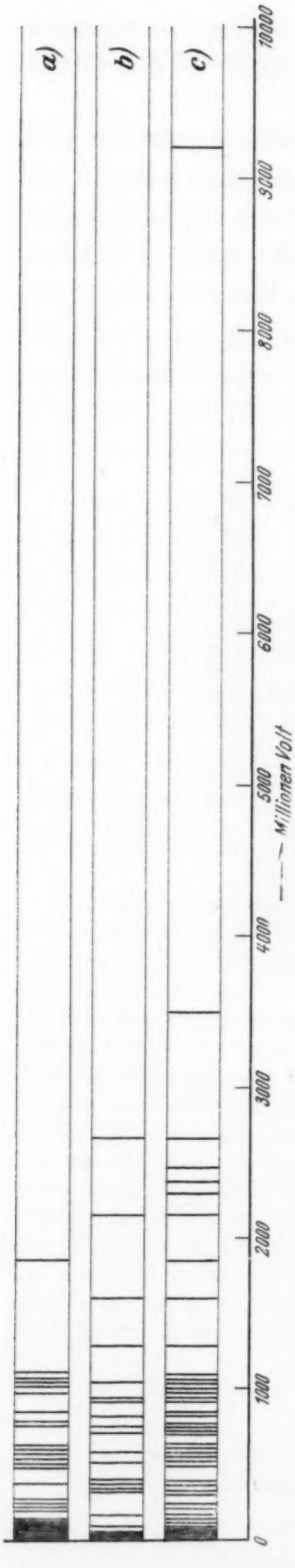


Fig. 2. Energiespektrum der Ultrastrahlen.
a) Positive Partikeln. b) Negative Partikeln. c) Positive und negative sowie einige der schnellen unmeßbaren Partikeln.

die Elektronen. Die dritte Spalte enthält diejenigen Spuren, bei denen die Krümmung nicht mit Sicherheit meßbar war; die dort angegebenen Mindestenergien beziehen sich auf den Fall, daß es sich um Elektronen gehandelt hat. Diese Spalte ist von besonderem Interesse. Die ersten zwei Drittel der dort angegebenen Spuren sind zwar unwichtig, denn bei ihnen war die Krümmungsmessung nur durch Kürze oder Unschärfe der Spur behindert. Bei den letzten fünf oder sechs Spuren dieser Spalte ist aber die Krümmungsmessung in keiner Weise behindert, denn diese Spuren sind lang und sehr scharf, und die Unausmeßbarkeit der Krümmung ist eben dadurch bedingt, daß sie sich wegen ihrer Kleinheit der Beobachtung entzieht. Besonders wichtig sind die zwei letzten dieser unabgelenkten Spuren, denn aus ihnen folgt die größte Energie, die bisher für ein Höhenstrahlelektron festgestellt wurde.

Die größte noch mit Sicherheit gemessene Energie besitzt das Elektron mit 2660 Millionen Volt; seine Geschwindigkeit bleibt nur mehr um $5^1/_2$ m pro Sekunde hinter der Lichtgeschwindigkeit zurück. Daß bei den Ultrastrahlpartikeln noch größere Energien vorkommen, beweisen die beiden letzten unabgelenkten Spuren, deren Energie größer als 3500 bzw. 9200 Millionen Volt ist.

Die Mehrzahl der Partikeln ist dagegen relativ leicht ablenkbar, denn von den beobachteten Spuren hat etwa die Hälfte weniger als 250 Millionen Volt. Mott-Smith[1])

[1]) L. M. Mott-Smith, Phys. Rev. **39**, 403, 1932.

und Rossi[1]) erhielten dagegen in ihrer Zählrohranordnung keine Ablenkbarkeit im Magnetfeld und schlossen daraus, daß die Energie der Ultrapartikeln größer als 10^9 Volt sei. Diese Diskrepanz hat ihre Ursache zweifellos darin, daß die Wilsonkammer solchen Zählrohranordnungen weitaus überlegen ist, wenn es sich um Bahnkrümmungen handelt.

Fig. 2 zeigt die Verteilung der Ultrapartikeln über die Energieskale. Die Partikeln der Tabelle 1 sind an der zugehörigen Energiestelle durch einen Strich markiert. Das Spektrum *a* enthält die positiven Partikeln allein, das Spektrum *b* die negativen allein, das Spektrum *c* die positiven und negativen Partikeln zusammen, außerdem sind die Mindestenergien der schnellsten unmeßbaren Partikeln der Tabelle 1 mit eingezeichnet.

Teilt man die Energieskale in einander überlappende Intervalle ein, und zählt man die in ihnen enthaltenen Spuren aus, so sind diese so gewonnenen Zahlen ein Maß für die Partikeldichte im betreffenden Energieintervall. Diese Operation ist in Tabelle 2 ausgeführt. Die erste Spalte gibt das Energieintervall, die zweite und dritte die Zahl der in ihm liegenden positiven bzw. negativen

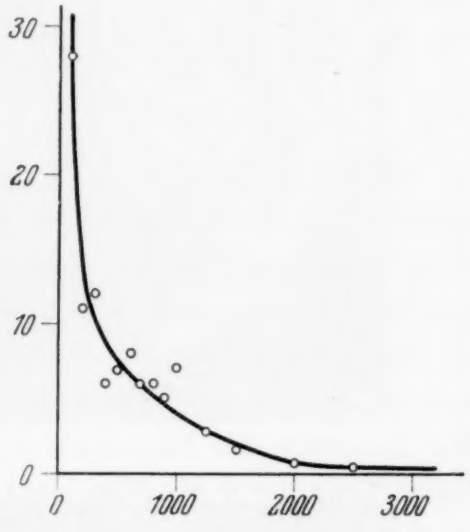


Fig. 3. Häufigkeitsverteilung der Ultrapartikeln. Abszisse = Millionen Volt.

Tabelle 2. Häufigkeitsverteilung der Ultrapartikeln über die Energieskale.

Energie-Intervall in 10^6 Volt	Partikelzahl im Intervall			Partikelzahl pro $200 \cdot 10^6$ Volt
	positive	negative	positive und negative	
0 — 200	18	10	28	28
100 — 300	10	1	11	11
200 — 400	8	4	12	12
300 — 500	2	4	6	6
400 — 600	4	3	7	7
500 — 700	5	3	8	8
600 — 800	4	2	6	6
700 — 900	3	3	6	6
800 — 1000	2	3	5	5
900 — 1100	4	3	7	7
1000 — 1500	4	3	7	2,8
1000 — 2000	5	3	8	1,6
1500 — 2500	2	2	4	0,8
2000 — 3000	0	2	2	0,4

[1]) B. Rossi, Phys. Rev. **36**, 606, 1930.

Partikeln, die vierte Spalte gibt die Summe beider. Die fünfte Spalte gibt die Partikeldichte bezogen auf eine Intervallgröße von $200 \cdot 10^6$ Volt. Diese letzteren Zahlen sind in Fig. 3 in Form einer Häufigkeitskurve dargestellt; man sieht, daß die Häufigkeit der Ultrapartikeln mit wachsender Energie ungefähr monoton abnimmt; ausgeprägte Maxima oder Minima scheinen jedenfalls nicht vorhanden zu sein. Die Energien des Kernaufbaues von Helium (27 Millionen Volt), Sauerstoff (116 Millionen Volt), Silicium (216 Millionen Volt), Eisen (500 Millionen Volt) markieren sich in keiner Weise durch eine Besonderheit in der Häufigkeitsverteilung der Partikeln. *Besonders wichtig erscheint aber die Tatsache, daß eine obere Grenze der Partikelenergie nicht erkennbar ist.*

III. Beschreibung der abgebildeten Spuren.

In den nachfolgenden Fig. 4 bis 9 sind einige Originalplatten in etwa dreifacher Vergrößerung reproduziert. Wir beschränken uns hierbei auf Einzelspuren, da die Besprechung der Mehrfachspuren in einer zweiten Veröffentlichung erfolgen soll.

Die Reproduktion ist leicht bei stark unscharfen Spuren wie in Fig. 4 und 5. *Fig. 4* zeigt ein mittelschnelles Proton von 770 Millionen Volt. Zur Kontrolle des Magnetfeldes stand die Kammer gleichzeitig unter der Einwirkung der γ-Strahlen eines alten Poloniumpräparates. Die von ihm in der Kammer ausgelösten Elektronen von 3 bis 500000 Volt werden vom Feld zu engen Spiralen aufgewickelt, welche im Bilde als helle kugelige Scheibchen erscheinen. Die Spur der Ultrapartikel ist zu früh in der Kammer entstanden und die gebildeten Ionen durch Diffusion schon stark auseinandergewandert; daher die Unschärfe.

Fig. 5 zeigt ein langsames Elektron von 27 Millionen Volt. Das Ladungsvorzeichen ist hier nach der früher gegebenen Definition ganz unbestimmt, da man nicht weiß, ob der Eintritt der Partikel in die Kammer von oben oder von links erfolgt ist; beide Wege weisen in den oberen Halbraum. Man ist daher bei der Bestimmung des Ladungsvorzeichens ganz auf das Aussehen der Spur angewiesen. Die Spur ist wegen zu zeitiger Entstehung ebenso wie die vorhergehende sehr unscharf. Solche langsamen Partikeln sind entweder primären kosmischen Ursprungs und haben beim Durchqueren der Atmosphäre den größten Teil ihrer Anfangsenergie verloren, oder, was wahrscheinlicher ist, sie sind sekundären terrestrischen Ursprungs und erst in der Atmosphäre oder der Umgebung der Kammer gebildet. Im letzteren Falle haben sie nur dann größeres Interesse, wenn sie wirklich als Komponente einer Mehrfachspur auftreten.

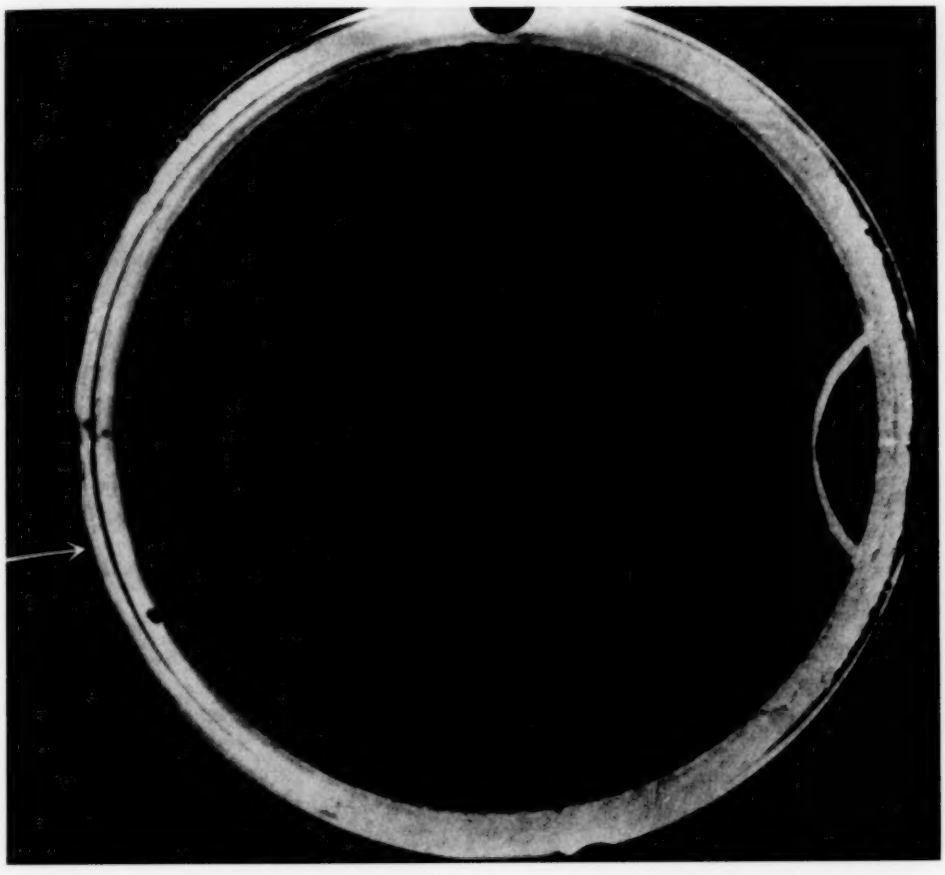


Fig. 5. Sehr unscharfe Spur eines Elektrons von $27 \cdot 10^6$ Volt.

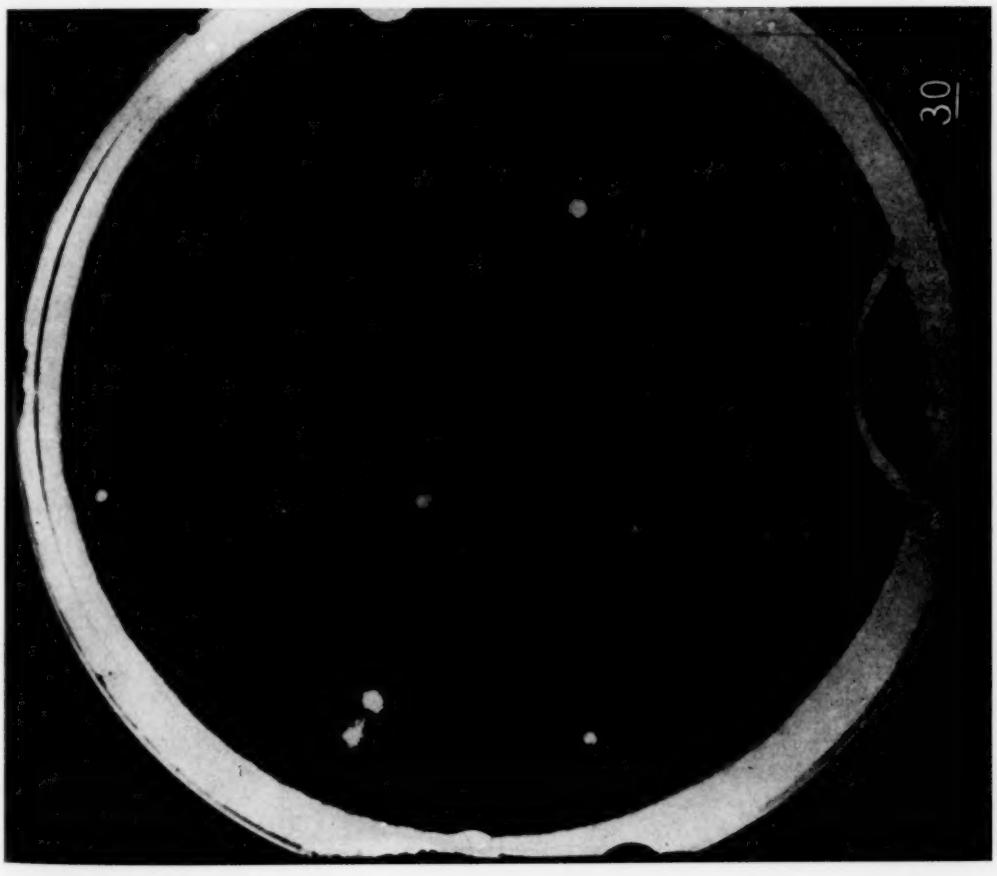


Fig. 4. Sehr unscharfe Spur eines Protons von 770 Millionen Volt.

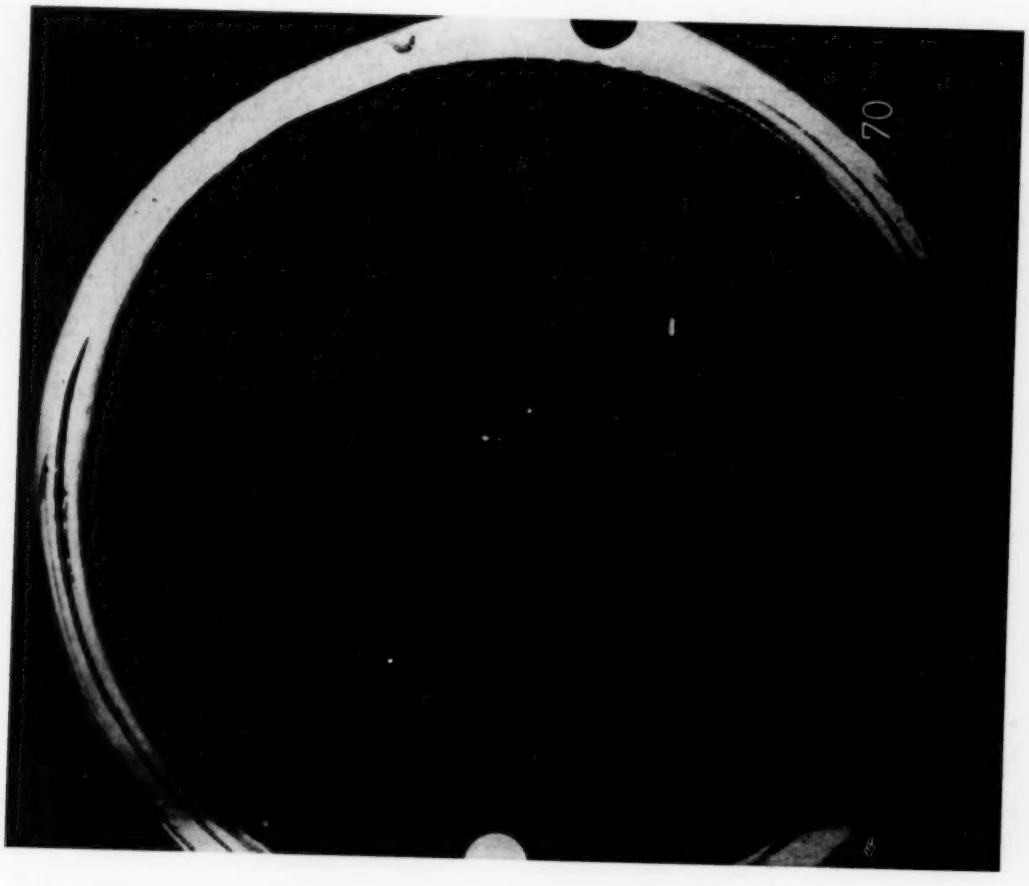


Fig. 7. Kräftige Protonenspur von 1850 · 10⁶ Volt.

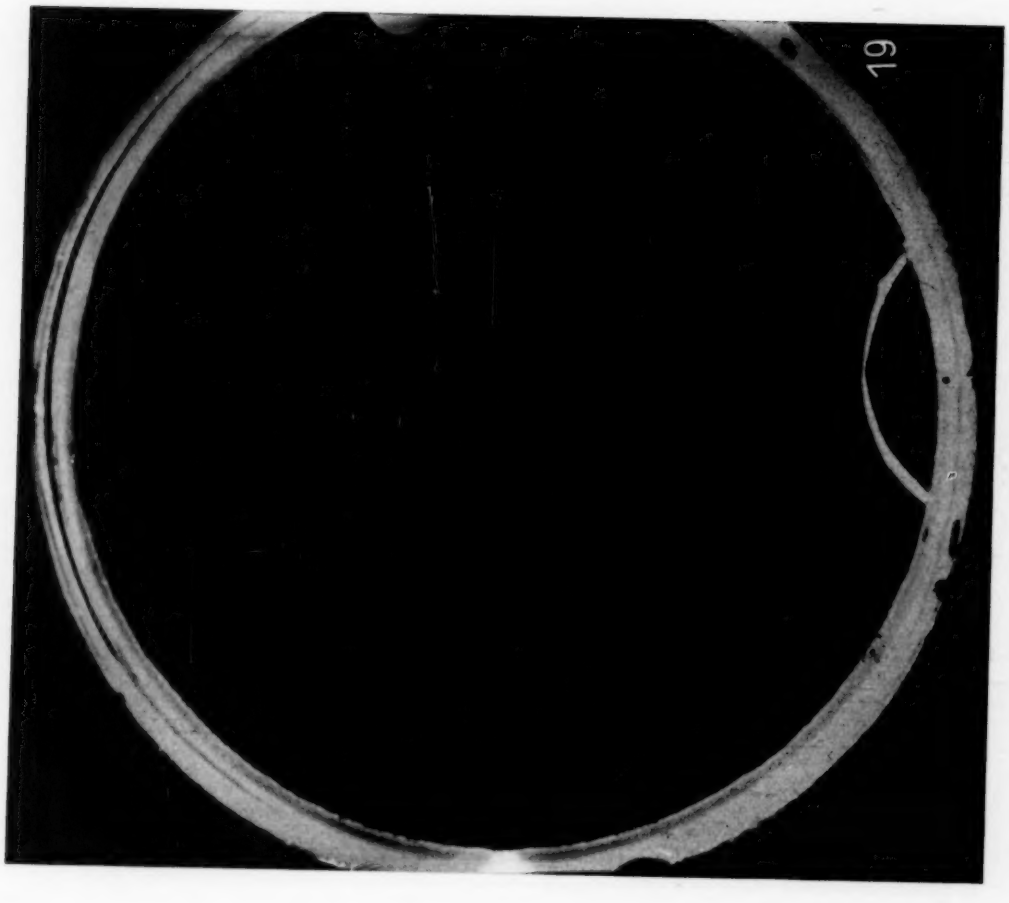


Fig. 6. Kräftige Protonenspur von 845 Millionen Volt.

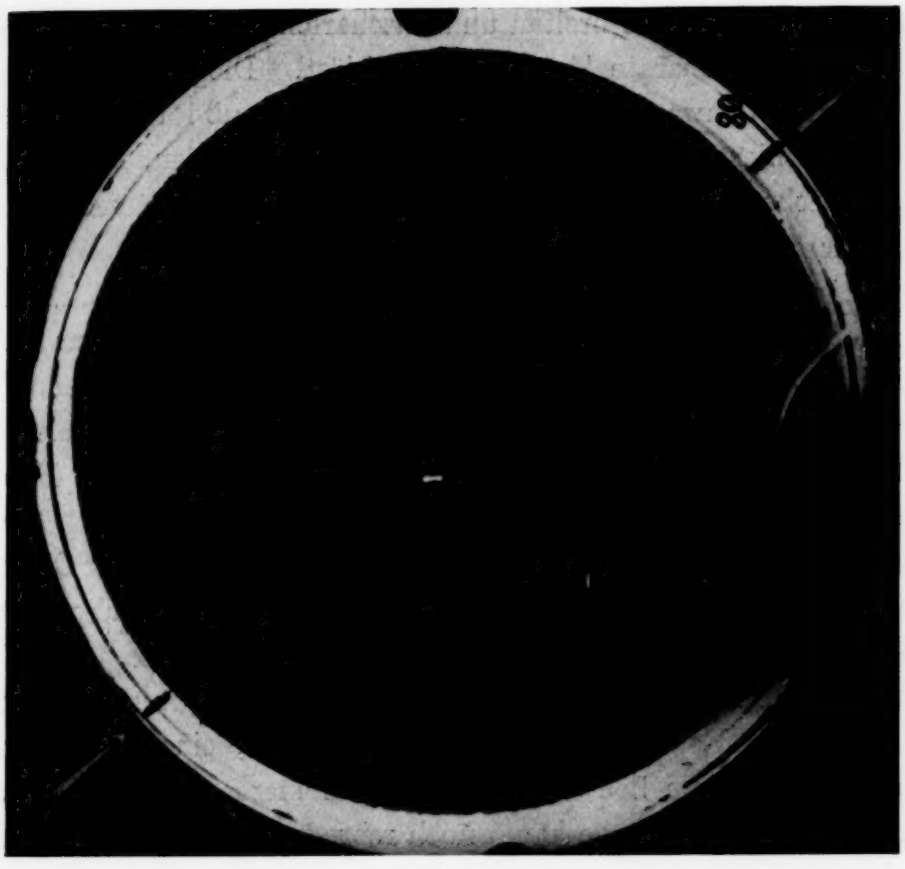


Fig. 9. Schwache Protonenspur von 970 · 10^6 Volt.

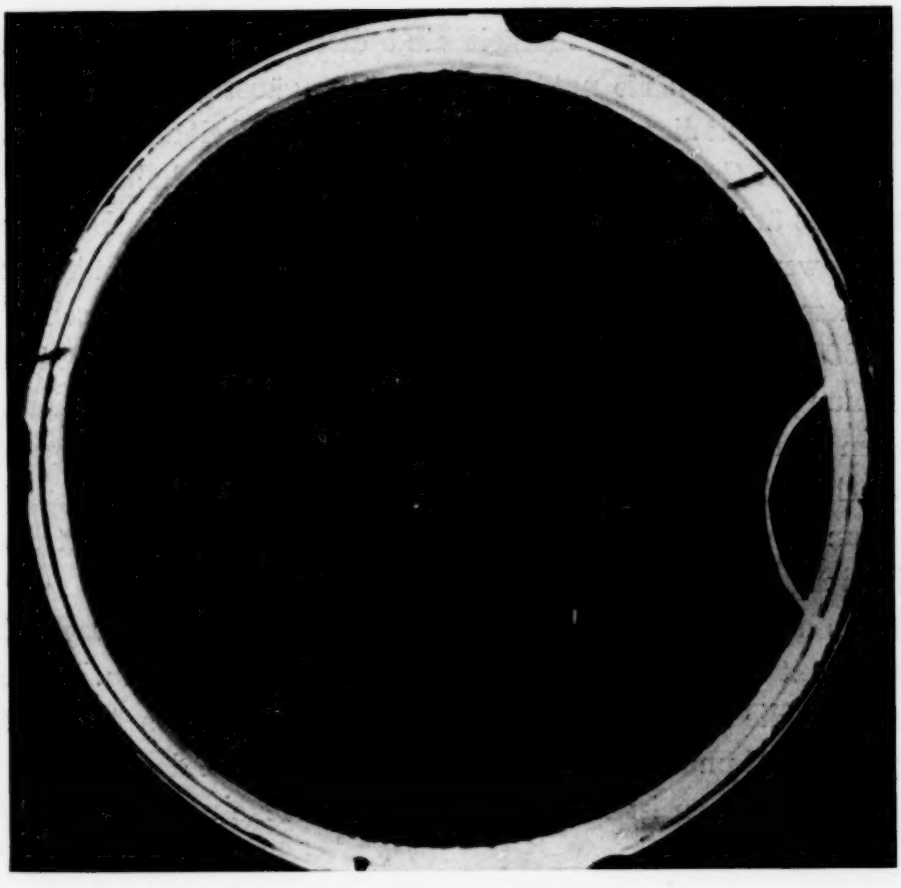


Fig. 8. Schwache Elektronenspur von 1600 · 10^6 Volt.

Fig. 7. Kräftige Protonenspur von 1850 · 10^6 Volt.

Fig. 6. Kräftige Protonenspur von 845 Millionen Volt.

Im Gegensatz zu diesen breiten und unscharfen Spuren sind die völlig scharfen Spuren in separate Tröpfchen aufgelöst. Die Deutlichkeit der Spuren ist starken Schwankungen unterworfen; man muß immer bedenken, daß die Spuren hier nicht, wie sonst bei Wilsonaufnahmen, im richtigen Moment eingeschossen werden, sondern daß man das Entstehen guter Spuren immer dem Zufall überlassen muß.

In günstigen Fällen erscheint die Spur so kräftig wie bei dem Proton in Fig. 6; hier ist auch die Meßgenauigkeit trotz der Kürze der Spur ebenso groß wie bei der langen Spur in Fig. 4, die Energie beträgt 845 Millionen Volt. Auch die Spur der Fig. 7 ist ziemlich kräftig und scharf; es handelt sich hier um das schnellste der Protonen, welches erhalten wurde und eine Energie von 1850 Millionen Volt besitzt.

Dagegen kommen auch weniger kräftige Spuren vor, die auf der Originalplatte mit bloßem Auge nur schwer zu erkennen sind. Sie sind vielleicht etwas zu spät entstanden, und besitzen eine enorme Schärfe. Die Spur Fig. 8, ein Elektron von 1600 Millionen Volt, ist noch gut zu erkennen. Dagegen macht die Reproduktion der Spur in Fig. 9, einem Proton von 970 Millionen Volt, schon Schwierigkeit. Noch feinere Spuren lassen sich ohne Anwendung von Retusche kaum noch reproduzieren. Diese schlechte Reproduzierbarkeit betrifft natürlich vor allem die Spuren schneller Elektronen, weshalb hier auch vorwiegend positive Spuren gezeigt wurden. Vom Standpunkt der Ausmeßbarkeit sind diese nicht reproduzierbaren Spuren wegen ihrer Schärfe natürlich besonders günstig.

Die große Feinheit dieser Spuren fördert die Genauigkeit der Krümmungsmessung in hohem Grade, und eine Anzahl der von mir erhaltenen Spuren stellen wohl das äußerste dar, was bei Wilsonaufnahmen von Ultrastrahlspuren erzielt werden kann, und sind an Schärfe nicht mehr zu überbieten. Der Durchmesser der Nebelnester oder Tröpfchen beträgt bei schärfsten Spuren nur 30 bis 40 Mikron auf der Platte, und die Möglichkeit der Messung von Krümmungsradien von 5 und mehr Metern in einer Wilsonkammer von 164 mm Durchmesser ist somit prinzipiell ohne weiteres gegeben.

Solch schwache Krümmungen sind nur meßbar, wenn die Genauigkeit nicht durch andere Effekte begrenzt wird. Zu nennen sind hier Kernstreuung, Gasverwirbelung, freier Fall der Tröpfchen.

Bezüglich der *Kernstreuung* läßt sich leicht zeigen, daß sie wegen ihrer großen Seltenheit keine falschen Krümmungen vortäuschen kann. In Frage kommt hier nur die Einzelstreuung der Ultrapartikeln an den Atomkernen des Füllgases der Kammer, denn die Vielfachstreuung an den Kernen und an den Hüllenelektronen ist auf der kurzen Gasstrecke noch kleiner. Wir

können hier die nicht-relativistische Streuformel benutzen, welche eine obere Grenze der wirklichen Streuung gibt; die relativistische Behandlung der Streuung[1] [2]) gibt kleinere Werte, und ist in ihren Resultaten noch nicht völlig gesichert. Wir erhalten so das folgende Resultat: Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine 10 cm lange Elektronenspur von 10^9 Volt durch Kernstreuung um mehr als 3 Bogenminuten abgelenkt wird, beträgt nur $^3/_4\%$, ist also vernachlässigbar klein. Bei relativistischer Behandlung würde eine noch kleinere Zahl herauskommen.

Zweitens die *Gasverwirbelung*. Sie spielt neben der Ionendiffusion zweifellos eine Rolle bei den unscharfen Spuren, z. B. der Fig. 4 und 5, doch ist dort zugleich die Meßgenauigkeit ohnehin klein, so daß sie nicht stört. Zudem läßt sich die Verwirbelung bei richtiger Konstruktion der Kammer klein halten. Bei den scharfen Spuren, die im günstigen Moment oder kurz danach passiert sind, glaube ich aber eine nennenswerte Verwirbelung ausschließen zu können. Dies wird erwiesen durch die Regelmäßigkeit der Krümmung scharfer Spuren bzw. durch die exakte Geradlinigkeit der unkrümmbaren Spuren, welche innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm$ 5 Bogenminuten krümmungsfrei sind.

Drittens und letztens der *freie Fall der Tröpfchen*, der hier eine ernste Schwierigkeit darstellt, weil ja die Kammerachse horizontal liegt, also die Fallbewegung quer zur Visierlinie vor sich geht. Man kann diese Fallbewegung deutlich an den Aufnahmen von Anderson[3]) sehen, wo die Tröpfchen öfter zu vertikalen Strichen ausarten. Genaue Krümmungsmessungen sind nur möglich, wenn diese Fallbewegung vor und während der Aufnahme unmeßbar klein ist. Da bei meinen scharfen Spuren die Tröpfchen keine leiseste Andeutung eines strichförmigen Aussehens haben, dürfte hier die Ortsveränderung durch freien Fall unmerklich sein.

Zusammenfassung.

Eine Wilsonkammer liegt in dem Magnetfeld einer eisenlosen Stromspule, die mit 1000 Amp. und 500 Volt betrieben wird. Die Untersuchung des magnetischen Spektrums der Ultrastrahlpartikeln gibt das folgende Resultat:

Die Partikeln bestehen nicht nur aus Elektronen, sondern auch aus positiv geladenen Teilchen. Die Häufigkeit der Partikeln steigt nach kleinen Energien stark an; Energien über 10^9 Volt sind relativ selten. Bei der vor-

[1]) C. G. Darwin, Phil. Mag. **25**, 201, 1913.
[2]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 425, 1929.
[3]) C. D. Anderson, Phys. Rev. **41**, 405, 1932.

liegenden großen Meßgenauigkeit konnten Energien bis etwa 10^{10} Volt noch gemessen werden; die schnellste Korpuskel, falls es sich um ein Elektron handelte, hatte mehr als 9200 Millionen Volt. Eine obere Grenze der Partikelenergie ist nicht erkennbar. Die Besprechung der Mehrfachspuren wird in einer bald folgenden Arbeit durchgeführt.

Zum Schluß möchte ich allen denen danken, die mir die Ausführung der Arbeit ermöglicht haben: an erster Stelle Herrn Prof. Füchtbauer, der die Anregung zu dieser Untersuchung gab, an ihrem Fortgang den regsten Anteil nahm und sie jederzeit unterstützt und gefördert hat. Ferner danke ich Herrn Direktor Pfannkuch vom Kabelwerk Oberspree der AEG für die mühsame und zeitraubende Einzelanfertigung der Starkstromspule. Besonders verpflichtet bin ich ferner den Herren des Rostocker Elektrizitätswerkes, in dessen Räumen die Apparatur Aufstellung fand: Herrn Direktor Pyritz für die Erlaubnis, in der Gleichstromzentrale zu arbeiten, Herrn Oberingenieur Aeffner von der Überlandzentrale für die Lieferung der unbequemen stoßweisen Ströme, und Herrn Ingenieur Wickner für seine tatkräftige Hilfe beim Aufbau und beim Bedienen der Apparatur. Schließlich gebührt mein Dank noch besonders der Helmholtz-Gesellschaft und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, mit deren reicher Unterstützung die Arbeit ausgeführt wurde.

Rostock, Physikalisches Institut, Oktober 1932.

Einige die Quantenmechanik betreffenden Erkundigungsfragen.

Von **W. Pauli** in Zürich.

(Eingegangen am 17. Dezember 1932.)

§ 1. Über die Rolle der imaginären Einheit und den Begriff der räumlichen Wahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens in der Wellenmechanik. § 2. Die Analogie zwischen Photonen und Elektronen und ihre Grenzen. § 3. Zur Frage der Formulierbarkeit der Quantenmechanik als Nahewirkungstheorie.

Unter dem voranstehenden Titel hat Herr P. Ehrenfest[1]) mehrere bestimmte Fragen zur Diskussion gestellt. Da ich anläßlich der Abfassung eines zusammenfassenden Artikels teilweise auf ganz ähnliche Fragen gestoßen bin, möge es mir erlaubt sein, hier einige Bemerkungen darüber zu veröffentlichen. Diese beanspruchen weder neu zu sein, noch endgültige Antworten auf die aufgeworfenen Fragen darzustellen. Sie mögen nur dazu dienen, die von Ehrenfest eingeführte Fiktion eines „guten Tones", der verlangt, diese Fragen als „sinnlos" beiseite zu schieben, wieder aus der Welt zu schaffen und zugleich auf den Zusammenhang dieser Fragen mit den noch ungelösten Problemen der relativistischen Quantentheorie (Zustände negativer Energie, Selbstenergie des Elektrons) hinzuweisen. Hierbei beschränke ich mich auf die in den Abschnitten A und B sowie den darauffolgenden Bemerkungen der Ehrenfestschen Note erörterten Fragen, während ich die in deren Abschnitt C enthaltenen, mehr mathematisch-gruppentheoretischen Fragen außer Betracht lasse, weil ich mich für ihre Diskussion nicht kompetent fühle.

§ 1. Über die Rolle der imaginären Einheit und den Begriff der räumlichen Wahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens in der Wellenmechanik.

Wir beginnen damit, für den Fall eines Teilchens, zunächst bei Abwesenheit äußerer Kraftfelder, ausgehend von der Vorstellung (symbolischer, d. h. selbst nicht direkt beobachtbarer) Wellen im vierdimensionalen Raum-Zeit-Kontinuum, eine Folge von Annahmen versuchsweise zu formulieren, von denen jede jeweils weitergehend ist als die vorhergehenden. Damit wird jedoch nicht beabsichtigt, eine vollständige Axiomatik der Wellenmechanik zu erreichen, sondern hauptsächlich die besondere Rolle des Begriffes der räumlichen Wahrscheinlichkeitsdichte zu betonen, dessen

[1]) P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. **78**, 555, 1932.

Existenz nach meiner Meinung zu Unrecht gewöhnlich als selbstverständlich vorausgesetzt wird. Dieser Begriff ist entscheidend für die im folgenden § 2 zu erörternde Frage der Analogie zwischen Licht und Materie und ihrer Grenzen und läßt auch am besten den Grund für das Auftreten der imaginären Einheit in der Schrödingergleichung erkennen[1]).

I. 1. Es gibt ein Wellenfeld mit Superpositionsprinzip, beschrieben durch eine noch unbestimmte Anzahl von Komponenten $\psi_1, \psi_2, \ldots$ Sind $\psi_\varrho^{(1)}(\vec{x}, t)$, $\psi_\varrho^{(2)}(\vec{x}, t)$ mögliche Felder, so ist auch $c_1 \psi_\varrho^{(1)}(\vec{x}, t) + c_2 \psi_\varrho^{(2)}(\vec{x}, t)$ mit beliebigen (den Index ϱ nicht enthaltenden) Konstanten c_1, c_2 ein mögliches Feld.

I. 2. Bei Fourierzerlegung der $\psi_\varrho(\vec{x}, t)$ (in Integral oder Summe) entsteht

$$\psi_\varrho(\vec{x}, t) = \sum_k \left\{ a_\varrho(\vec{k})\, e^{i(\vec{k}\vec{x} - \nu t)} + b_\varrho(\vec{k})\, e^{-i(\vec{k}\vec{x} - \nu t)} \right\} \tag{I}$$

(bzw. $\int \mathrm{d}k$ statt $\sum_k$), worin die positive Größe ν eine Funktion von $|k|$ ist; die Größen ν und $\vec{k}$ sind gemäß der fundamentalen Beziehung

$$E = h\nu, \qquad \vec{p} = h\vec{k}$$

(h = Wirkungsquantum dividiert durch 2π, ν = Kreisfrequenz) mit den mechanischen Größen Energie—Impuls verbunden. Deshalb genügen sie den Relationen

$$\nu = \frac{h}{2m} |k|^2 \qquad \text{für unrelativ. Massenpunkte,}$$

$$\frac{\nu^2}{c^2} = \frac{m^2 c^2}{h^2} + |k|^2 \qquad \text{für relativ. Massenpunkte,}$$

$$\frac{\nu^2}{c^2} = |k|^2 \qquad \text{für Photon.}$$

Zu jedem $\vec{k}$ soll es eine ebene Welle wirklich geben. *Welche Abhängigkeitsrelationen aber zwischen den* (im allgemeinen komplexen) $a_\varrho(\vec{k})$, $b_\varrho(\vec{k})$ *bei der zu gegebenem* $\vec{k}$ *gehörigen allgemeinsten möglichen Welle gehören,* darüber wird hier noch nichts angenommen. Es könnte z. B. sein, daß $b_\varrho(\vec{k}) = 0$ sein muß, oder auch $b_\varrho(\vec{k}) = a_\varrho^*(\vec{k})$, d. h. ψ_ϱ reell.

[1]) In der Matrixmechanik von Heisenberg, Born und Jordan war der *formale* Grund für ihr Auftreten das *Multiplikationsgesetz der Matrizen* in Verbindung mit dem Kombinationsprinzip für die Spektralfrequenzen des emittierten Lichtes.

I. 3. Die Absolutbeträge $|a_\varrho(\vec{k})|$ und $|b_\varrho(\vec{k})|$ von a_ϱ und b_ϱ sollen meßbare Größen sein, und bis auf einen eventuell von $|k|$ abhängigen Normierungsfaktor soll $|a_\varrho(\vec{k})|^2 + |b_\varrho(\vec{k})|^2$ der Wahrscheinlichkeit, den (durch h dividierten) Impuls des Teilchens im Gebiet $\vec{k}, \vec{k} + \mathrm{d}\vec{k}$ zu treffen, proportional sein.

Daraus folgt schon einiges, und zwar insbesondere die Möglichkeit des Grenzüberganges zur Strahlenoptik (klassischen Mechanik), wo man vom Zerfließen der Pakete absehen kann. Dies ist nämlich erlaubt bei Lineardimensionen der Pakete, die groß gegen das Reziproke des „mittleren" $|\vec{k}|$ sind. Ferner folgt der Umstand, daß

$$\vec{v} = \frac{\partial v}{\partial \vec{k}}$$

die Gruppengeschwindigkeit ist. Endlich die Unbestimmtheitsrelationen

also
$$\Delta\vec{x} \cdot \Delta\vec{k} \sim 1, \quad \Delta t \cdot \Delta v \sim 1,$$
$$\Delta\vec{x} \cdot \Delta\vec{p} \sim h, \quad \Delta t \cdot \Delta E \sim h$$

als der Größenordnung nach richtige Relationen. (Die Ausdehnung der Pakete ist hier noch nicht *quantitativ* definierbar, aber das schadet nichts.)

Bis hierher sind Maxwellfeld und Materiewellenfeld analog, auch wäre das Feld eines einzigen reellen Skalars noch mit den eingeführten Annahmen verträglich. Nun kommt eine *neue* Annahmengruppe:

II. 1. Die Wahrscheinlichkeit, $W(\vec{x}, t)\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}x_3$, das Teilchen zur exakten Zeit t, im infinitesimalen Volumenelement $\vec{x}, \vec{x} + \mathrm{d}\vec{x}$ zu finden, ist stets ein sinnvoller Begriff. Es muß dann erstens $W(\vec{x})$ wesentlich positiv sein:

$$W(\vec{x}, t) \geqq 0. \tag{1}$$

Zweitens muß

$$\int W(\vec{x}, t)\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}x_3 = 1, \tag{2}$$

also jedenfalls unabhängig von t sein.

Hier möge besonders stark betont werden, daß diese Annahme, $W(\vec{x}, t)$ sei stets ein sinnvoller Begriff, weder selbstverständlich ist, noch aus dem in den Unbestimmtheitsrelationen zum Ausdruck kommenden Gesichtspunkt der Komplementarität (Annahmengruppe I) gefolgert werden kann. Denn es handelt sich um die Bestimmung des Teilchenortes auch *außerhalb der Gültigkeit der klassischen Mechanik*, d. h. in Raum- und Zeitgebieten, deren Dimensionen klein sind verglichen mit der mittleren Wellenlänge

bzw. Schwingungsperiode des betrachteten Wellenpaketes. Die Existenz von $W(\vec{x}, t)$ ist allerdings evident, wenn gezeigt werden kann:

II. 1′. Es existieren stets Experimente, aus deren Ergebnis mit Sicherheit geschlossen werden kann, ob das Teilchen zur Zeit t sich im Volumenelement $\vec{x}$, $\vec{x} + \mathrm{d}\vec{x}$ befindet oder nicht (derart, daß im ersteren Fall die gleichzeitige direkte Wirkung des Teilchens an einem anderen Ort ausgeschlossen ist). Sobald derartige Experimente nicht immer existieren, kann man über die Existenz eines $W(\vec{x}, t)$ im Zweifel sein. Ich komme auf diese Zweifel später zurück.

Nun komme ich zur anfangs gestellten Frage über die Notwendigkeit von mindestens *zwei* reellen Skalaren bei den de Broglie-Schrödinger-Wellen. Ich behaupte, diese Notwendigkeit und damit auch die imaginäre Einheit kommt hinein *beim Suchen nach einem Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsdichte W, der die Forderungen* (1) *und* (2) *befriedigt und der die zeitlichen Ableitungen der ψ nicht enthält.* Die letztere Forderung ist nötig, um den Begriff „Anzahl der benutzten Skalare" eindeutig zu machen. Ein *einziger* reeller Skalar, der einer Differentialgleichung zweiter Ordnung in t genügt, ist ja äquivalent der Benutzung von *zwei* reellen Skalaren, die Differentialgleichungen erster Ordnung in t genügen $\left(\text{man setze dann } \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \psi_2\right)$. Das Umgekehrte gilt auch, wie sogleich erläutert wird. Stellen wir also das Axiom auf.

II. 2. Wenn die $\psi_\varrho(\vec{x}, t)$ für ein bestimmtes t_0 als Funktionen von $\vec{x}$ bekannt sind, so soll W für diese Zeit t_0 durch die $\psi_\varrho(\vec{x}, t_0)$ allein bestimmt sein, und zwar soll, als die einfachste Möglichkeit, W quadratisch (bzw. bilinear) von den Funktionsverläufen der $\psi_\varrho(\vec{x}, t)$ abhängen.

Erläuterung. Ein bilinearer Operator $W(\vec{x}, t)$ ordnet zwei Sätzen $\psi_\varrho^{(1)}(\vec{x})$ und $\psi_\varrho^{(2)}(\vec{x})$ von Funktionen eine Funktion von $\vec{x}$, t zu, derart, daß

$$W(\vec{x}, t)\left\{f_\varrho(\vec{x'}), c_1 g_\varrho^{(1)}(\vec{x''}) + c_2 g_\varrho^{(2)}(\vec{x''})\right\}$$
$$= c_1 W(\vec{x}, t)\left\{f_\varrho(\vec{x'}), g_\varrho^{(1)}(\vec{x''})\right\} + c_2 W(\vec{x}, t)\left\{f_\varrho(\vec{x'}), g_\varrho^{(2)}(\vec{x''})\right\}$$

und

$$W(\vec{x}, t)\left\{c_1 f_\varrho^{(1)}(\vec{x'}) + c_2 f_\varrho^{(2)}(\vec{x'}), g_\varrho(\vec{x''})\right\}$$
$$= c_1 W(\vec{x}, t)\left\{f_\varrho^{(1)}(\vec{x'}), g_\varrho(\vec{x''})\right\} + c_2 W(\vec{x}, t)\left\{f_\varrho^{(2)}(\vec{x'}), g_\varrho(\vec{x''})\right\}.$$

Ist der Operator lokal, so ist er eine quadratische Form aus den ψ_ϱ und endlich vielen räumlichen Ableitungen; ist er nicht lokal, so kann er von der Form sein

$$\sum_{\varrho,\sigma} \iint a_{\varrho\sigma}(\vec{x}, \vec{x'}, \vec{x''})\, \psi_\varrho(\vec{x'}, t)\, \psi_\sigma(\vec{x''}, t)\, \mathrm{d}\vec{x'}\, \mathrm{d}\vec{x''}.$$

Es wäre natürlich a priori möglich gewesen, daß man zu Formen vierter oder höherer Ordnung hätte gehen müssen, aber die Erfahrung zeigt, daß man mit den quadratischen Formen auskommt.

Nun ist die Diskussion im relativistischen Fall und im *unrelativistischen Fall* verschieden. Betrachten wir zunächst den letzteren. Im kräftefreien Fall sieht man sofort: Für ein bestimmtes $\vec{k}$ läßt sich aus dem Realteil einer einzigen Welle der Form (I) und seinen räumlichen Ableitungen *kein* in den Amplituden quadratischer Ausdruck angeben, der ein zeitlich konstantes Volumenintegral hat, da die zeitliche Abhaltung des quadratischen Ausdrucks im Integranden einen willkürlich vorschreibbaren Wert hat. Ist jetzt ψ speziell der Teil von (I), der allein die a_ϱ, ψ^* also der Teil von (I), der allein die b_ϱ enthält, so ist

$$\int \psi^2 \, \mathrm{d}V \quad \text{und} \quad \int \psi^{*2} \, \mathrm{d}V$$

zeitlich variabel, allein

$$\int \psi \, \psi^* \, \mathrm{d}V$$

ist konstant und es genügen die so spezialisierten ψ und ψ^* den Differentialgleichungen erster Ordnung

$$-\frac{h}{i}\frac{\partial \psi}{\partial t} = \boldsymbol{H}\psi, \quad \frac{h}{i}\frac{\partial \psi^*}{\partial t} = (\boldsymbol{H}\psi)^*, \quad \boldsymbol{H} = E_0 - \frac{h^2}{2m}\Delta \,^{1}),$$

also,

$$W(\vec{x}, t) = \psi^* \psi. \tag{II}$$

Die andere Möglichkeit, einen einzigen reellen Skalar U einzuführen, der einer Differentialgleichung zweiter Ordnung in t genügt, also ψ und ψ^* durch ein einziges *reelles* „Potential" und seine (bei gegebenem t willkürlich wählbare) erste Ableitung $\partial U/\partial t$ auszudrücken, ist in der Tat vorhanden; und zwar nicht nur im kräftefreien Fall, sondern allgemein, wenn H die Zeit nicht explizite enthält und reell ist. Man setze

$$\psi = \left(-\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{H}\right)U, \quad \text{also} \quad \psi^* = \left(\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{H}\right)U \tag{3}$$

und für das reelle U die Differentialgleichung

$$\left(-h^2\frac{\partial^2}{\partial t^2} + (\boldsymbol{H})^2\right)U = 0, \tag{III}$$

also im kräftefreien Fall

$$-h^2\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + \left[E_0^2 - 2E_0\frac{h^2}{2m}\Delta + \left(\frac{h^2}{2m}\right)^2 \Delta\Delta\right]U = 0.$$

[1]) $E_0 = m_0 c^2$ kann man je nach Geschmack mitnehmen oder fortlassen.

Aus der allgemeinsten reellen Lösung von (III) bekommt man die allgemeinste komplexe Lösung von (II). Die Dichte W wird

$$W(\vec{x}, t) = h^2\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)^2 + (\boldsymbol{H}U)^2, \tag{4}$$

deren zeitliche Konstanz auch direkt aus (III) folgt, wenn immer $\boldsymbol{H}$ reell-selbstadjungiert ist und die Zeit nicht explizite enthält. Ist $\boldsymbol{H}$ hermitesch, aber nicht reell, so ist auch U nicht reell. Am physikalischen Inhalt der Theorie ändert sich durch die Einführung von U nichts, nur die Formeln werden komplizierter. Dies äußert sich nicht nur in der Transformationstheorie, sondern auch bei der *Zusammensetzung zweier unabhängiger Systeme* zu einem Gesamtsystem. An Stelle der einfachen *Produktbildung* $\psi = \psi_1 \cdot \psi_2$ tritt bei den U etwas wesentlich Komplizierteres.

Im *relativistischen Fall* muß man noch weiter fordern:

II. 3. Es gibt zu W einen Stromvektor $\vec{J}$, so daß die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \operatorname{div}\vec{J} = 0$$

gilt und $\left(\frac{\vec{J}}{c}, iW\right)$ einen Vierervektor bilden.

Dann folgt bei Abwesenheit von Kräften die Diracgleichung als (im wesentlichen) die einzige Möglichkeit. Insbesondere wird die Einführung von Größen mit *zwei*deutigen Darstellungen der Lorentzgruppe unerläßlich, um neben II. 3. auch die Forderung (1), daß W positiv definit sei, zu erfüllen. Dies ergibt sich am einfachsten aus der ursprünglichen Argumentation von Dirac und soll deshalb hier nicht weiter ausgeführt werden.

§ 2. Die Fragen der Analogie zwischen Photonen und Elektronen und ihrer Grenzen.

Es muß hier zunächst eine in der Note von Ehrenfest nicht eingeführte Unterscheidung zwischen zwei verschiedenen Arten von Feldern sorgfältig durchgeführt werden. Diese nennen wir einerseits *große Felder*, die eine *große* und unter Umständen *unbestimmte Anzahl* von Teilchen beschreiben (bei der Materie mit Ψ_ϱ, bei den Photonen mit $\vec{E}$, $\vec{H}$ bezeichnet); andererseits *kleine* Felder, die einem *einzigen* Teilchen zugeordnet sind (bei der Materie mit ψ_ϱ, beim Photon mit $\vec{e}$, $\vec{h}$ bezeichnet). Die kleinen Felder sind selbst prinzipiell nicht direkt meßbar, sondern dies ist höchstens der Fall

für aus ihnen oder ihren Fourierkomponenten quadratisch gebildete Wahrscheinlichkeitsdichten. Die großen Felder sind in der Quantentheorie q-Zahlen (Operatoren oder Matrizen); für die Materie eingeführt von Klein, Jordan und Wigner, für die Photonen zu deuten als die mit einer gewissen durch die Endlichkeit des Wirkungsquantums begrenzten Genauigkeit klassisch meßbaren elektromagnetischen Feldstärken. Nur die kleinen Felder unter sich und die großen Felder unter sich dürfen überhaupt in Analogie gesetzt werden [trotzdem sowohl das kleine $(\vec{e}, \vec{h})$- als auch das große $(\vec{E}, \vec{H})$-Feld im Falle der Abwesenheit von Ladungen *beide* den Maxwellschen Gleichungen genügen[1])]. Aber selbst diese beiden an sich richtigen Analogien haben ihre Grenzen, die nun diskutiert werden sollen.

1. Grenzen der Analogie zwischen $(\vec{e}, \vec{h})$- und ψ_ϱ-Feld. Betrachten wir die Maxwellschen Gleichungen für das Vakuum (Fehlen von Ladungen) für das $\vec{e}$, $\vec{h}$-Feld eines Photons einerseits, die Diracsche Gleichung für ein kräftefreies Materieteilchen andererseits. Die $(\vec{e}, \vec{h})$ seien reell, die ψ_ϱ können, wenn man will, zunächst auch reell gewählt werden[2]). Da trifft man zunächst den von Ehrenfest bereits hervorgehobenen Unterschied:

a) Für das Photon existiert kein Viererstromvektor, der die Kontinuitätsgleichung befriedigt und positiv definite Dichte hat (Annahmen II. 2. und II. 3. sind nicht simultan erfüllbar). Wir müssen daraus schließen, daß für das Photonfeld außerhalb der Gültigkeit der geometrischen Optik (Strahlenoptik) für ein nicht monochromatisches Feld der Begriff der raum-zeitlich-lokalen Teilchendichte $W(\vec{x}, t)$ nicht sinnvoll existiert. Ich halte diese Feststellung für endgültig und *teile* voll und ganz die von Ehrenfest in Bemerkung B, 3 geäußerte Ansicht, daß „all die virtuosen Abhandlungen über die Analogien zwischen den Maxwellschen Gleichungen einerseits und speziell den Diracgleichungen andererseits absolut nichts ergeben haben". Man kann sogar sagen: Diese Abhandlungen haben etwas ergeben, was der Ansicht ihrer Verfasser entgegengesetzt ist: nämlich, daß der in Rede stehende Unterschied selbst durch noch so allgemeine mathematische Formalismen nicht beseitigt werden kann. Die Nicht-

[1]) L. de Broglies kürzlicher Versuch (C. R. **195**, 536 u. 862, 1932), die Gültigkeit der Maxwellschen Gleichungen für das $(\vec{e}\ \vec{h})$-Feld aufzugeben, scheint dem Verfasser angesichts der hieraus entspringenden physikalischen Konsequenzen nicht geglückt zu sein.

[2]) Man beachte, daß im kräftefreien Fall bei geeigneter Wahl der Matrizen α^i, β die Diracschen Gleichungen *reelle* Lösungen für ψ_ϱ besitzen.

existenz eines den Annahmen II. genügenden W ist es, die es möglich macht, beim elektromagnetischen Feld mit *eindeutigen* Darstellungen der Lorentzgruppe (ohne Spinoren) auszukommen. Der physikalische Unterschied spiegelt sich direkt wieder in dem (ebenfalls auf keine Weise forteskamotierbaren) mathematischen Unterschied zwischen Feldgrößen, die bei der Lorentzgruppe sich gemäß *eindeutigen* Darstellungen, und solchen, die sich nach *zweideutigen* Darstellungen transformieren.

An dieser Stelle glaube ich auch die didaktische Frage beantworten zu können, wie man bei der Einführung in die Quantenmechanik die Analogien zwischen Photon und Elektron behandeln soll. Die Analogien betreffen diejenigen Eigenschaften der kleinen Felder des Photons und Elektrons, *die bereits aus dem Annahmenkreis* I *folgen* und bei denen kein exakter Begriff der Teilchendichte in Raum-Zeitgebieten, die mit Wellenlänge-Schwingungsperiode vergleichbare Dimensionen besitzen, benötigt wird (z. B. Wilsonbahn der γ-Strahlen = geometrisch-optischer Strahl des Lichtquants).

Das Fehlen des exakten Wahrscheinlichkeitsdichtebegriffes beim Photon (es haben nicht nur Landau und Peierls den richtigen Ausdruck für diese Dichte nicht finden können, sondern es *gibt keinen* richtigen Ausdruck für sie) äußert sich in der Konsequenz: *Das Verschwinden des* $(\vec{e}, \vec{h})$*-Feldes an einer Raum-Zeitstelle hat keine direkte physikalische Bedeutung*, im Gegensatz zum Verschwinden des ψ_ϱ-Feldes an einer Raum-Zeitstelle.

Noch eine Bemerkung über *monochromatische* Strahlungsfelder sei hier angefügt. In einem solchen sind die (über verglichen mit der Schwingungsdauer lange Zeiten erstreckten) zeitlichen Mittelwerte irgendwelcher quadratischer Funktionen der Feldstärken $\vec{e}$ und $\vec{h}$ als Raumfunktionen exakt meßbar. In Gebieten, die klein sind verglichen mit der Wellenlänge, wird durch die gewöhnlich benutzten Apparate[1]) in Interferenzfeldern, aber nicht $|\overline{e^2}| + |\overline{h^2}|$, sondern $|\overline{e^2}|$ bestimmt, wie dies bekanntlich bei den Versuchen über stehende Lichtwellen zutage tritt. Wichtig ist, daß die „$|\overline{e^2}|$-Apparate“ und die „$|\overline{h^2}|$-Apparate“ verschiedene Raumfunktionen ergeben.

b) Wir kommen nun zu einem *zweiten* Unterschied des $(\vec{e}, \vec{h})$-Feldes von dem ψ_ϱ-Feld, der von Ehrenfest in der Bemerkung B. 1. berührt wird und der mit der beim jetzigen Stand unserer Kenntnis allein durchführbaren Behandlung der „Zustände negativer Energie“ zusammenhängt.

[1]) Photozellen, photographische Platten.

Diese Behandlung ist für Elektron und Photon verschieden. Die *reellen* Lösungen der Maxwellgleichungen für das $(\vec{e}, \vec{h})$-Feld haben die Eigenschaft, daß die Energiedichte $\varrho = \frac{1}{2}(\vec{e}^2 + \vec{h}^2)$ (zwar ein zeitlich konstantes Volumenintegral besitzt, aber) an einer vorgegebenen Raumstelle nicht zeitlich konstant ist, sondern Oszillationen der Frequenz 2ν aufweist, wenn ν die Frequenz des Feldes selber ist. In einer Theorie, die so aufgebaut ist, als ob der genaue raum-zeitliche Verlauf von ϱ und damit auch jene Oszillationen beobachtbar wären[1]), beschreiben diese reellen Lösungen also keine *stationären* Zustände. In dem Bestreben, solche Lösungen der Feldgleichungen zu finden, bei denen ϱ an jeder Raumstelle *genau* zeitlich konstant ist, wird man dazu geführt, das $(\vec{e}, \vec{h})$-*Feld und den Ausdruck für* ϱ *zu modifizieren.* Unsere Theorie der Lichtemission und Absorption ist so gemacht, daß im Falle eines Photons mit bestimmter Frequenz und Fortschreitungsrichtung die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktionen durch den komplexen Faktor $e^{i\nu t}$ beschrieben wird und daß außerdem nur *der* Teil des $(\vec{e}, \vec{h})$-Feldes gebraucht werden darf, bei dem die Zeitabhängigkeit bei Fourierzerlegung allein die $e^{-i\nu t}$ mit *positivem* ν enthält. *Dieser* Teil von $\vec{e}$ heißt $\vec{f}$, der andere $\vec{f}^*$. Es zeigt sich, daß dann neben

$$\vec{e} = \vec{f} + \vec{f}^*$$

auch gilt

$$\vec{h} = -\frac{i}{\sqrt{\Delta}} \operatorname{rot}(\vec{f} - \vec{f}^*).$$

Der Teil des $(\vec{e}, \vec{h})$-Feldes, der die Zeitabhängigkeit $e^{+i\nu t}$ $(\nu > 0)$ hat, würde Lichtemission im Grundzustand und Lichtabsorption im oberen Zustand ergeben (Photonen negativer Energie). Ferner ersetzt man $\frac{1}{2}(|e|^2 + |h|^2)$ durch den Ausdruck

$$\varrho = 2\vec{f}\,\vec{f}^*,$$

der im stationären Zustand keine zeitabhängigen Bestandteile mehr enthält. Die erwähnte Eigenschaft der Theorie der Wechselwirkung von Licht und Materie ist sehr allgemeiner Art, da sie nicht aus der speziellen Wahl des Hamiltonoperators, sondern bereits aus der Forderung folgt, daß die Wellenfunktion des Gesamtsystems in erster Näherung in ein Produkt zerfallen soll, dessen Faktoren sich auf die Materie allein bzw. das elektromagnetische Feld allein beziehen. (Die Wichtigkeit dieser Forderung wurde bereits im § 1 erwähnt.)

[1]) Man beachte: Die Oszillationen der $(\vec{e}, \vec{h})$- bzw. ψ_ϱ-Felder *selbst* sind es trivialerweise nicht!

[Nebenbei sei bemerkt, daß eine analoge Zerlegung des großen (q-Zahl) $(\vec{E}, \vec{H})$-Feldes in $\vec{F}$ und $\vec{F}^*$ dann nötig ist, wenn man die Nullpunktsenergie der Strahlung fortschaffen will.]

Nun ergibt sich ein Unterschied zum Materiefeld:

Auch bei Wechselwirkung mit der Materie bleibt das Fehlen von „Photonen negativer Energie" bestehen, während beim Materiefeld bekanntlich die Übergänge von „Zuständen positiver Energie" zu „Zuständen negativer Energie" nicht eliminiert werden konnten.

Diese Größen $\vec{f}$ und $\vec{f}^*$ bringen den nichtlokalen Operator $\sqrt{-\Delta}$ oder $1/\sqrt{-\Delta}$ notwendig in die Theorie hinein; nicht nur bei ihrer zeitlichen Abhängigkeit tritt er auf, sondern auch bei ihrem (bei Anwesenheit von Ladungen, die ihre zeitliche Abhängigkeit modifizieren) geradezu *unübersehbaren* Verhalten bei Lorentztransformationen. Es sei noch besonders darauf hingewiesen, daß bei den Diracwellen die Nebenbedingung, nur Felder mit Zuständen positiver Energie zu verwenden (Schrödinger), ebenfalls einen dem $\sqrt{-\Delta}$-Operator analogen *nichtlokalen* Operator (nämlich $\sqrt{mc^2 + \Delta}$) in die Theorie hineinbringen würde. *Diese nichtlokalen Operatoren*, die wohl *allgemein* als unnatürlich empfunden werden, sind charakteristisch für das Ausschließen von Zuständen negativer Energie.

Hier sind wir auf das ungelöste Problem gestoßen, was mit den „Zuständen negativer Energie" vernünftigerweise zu geschehen hat. Wird es bei der Festsetzung: „Einem stationären Zustand entspricht notwendig eine Lösung mit der Zeitabhängigkeit $e^{-i\nu t}$" immer bleiben? Das hängt natürlich davon ab, wie man die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie beschreiben kann.

Noch wichtiger ist die Frage: Wird auch in einer künftigen Theorie des *Materie*feldes, welche die Schwierigkeiten der Zustände negativer Energie zu vermeiden gestatten wird, der Begriff der Wahrscheinlichkeitsdichte W bestehen bleiben? Der Verfasser vermutet, daß eine solche künftige Theorie eine wesentliche Modifikation des Raum-Zeitbegriffes (nicht nur des Feldbegriffes) in Gebieten der Dimension h/mc bzw. h/mc^2 bringen wird. Werden in einer solchen Theorie die hier diskutierten Unterschiede zwischen Photonen und Elektronen vergrößert oder verkleinert werden? Diese Frage müssen wir offen lassen.

Wir kommen zu einer weniger schwierigen Frage.

2. Unterschiede zwischen dem Ψ_ϱ- und dem $(\vec{E}, \vec{H})$-Feld. Das $(\vec{E}, \vec{H})$-Feld hat die Eigenschaft, daß es im Grenzfall großer Lichtquantenzahlen ein klassisch meßbares Feld ist, d. h. daß dort nicht nur die Amplituden,

sondern auch die Phasen mit relativ sehr hoher Genauigkeit meßbar werden. Dabei ist aber wesentlich und entscheidend: *Jede Messung von $\vec{E}$ oder $\vec{H}$ in einem endlichen Zeitintervall ist mit einer unbestimmten Änderung der Anzahl der vorhandenen Photonen verbunden.* Man sieht dies daran, daß bei der Phasenmessung von $\vec{E}$ oder $\vec{H}$ die Lorentzkraft benutzt werden muß. Der benutzte geladene Probekörper wird bei seiner Beschleunigung in dem zu messenden Feld strahlen und (je nach der Phasenbeziehung mit dem zu messenden Strahlungsfeld) Energie emittieren oder absorbieren, also die Lichtquantenzahl verändern. (Nach der Zeitdauer T der Messung richtet sich dabei die mittlere Frequenz $\nu \sim 1/T$ der gestreuten Quanten.) Dies ist keine Zufälligkeit des Meßverfahrens, sondern folgt auch aus dem Formalismus: Lichtquantenzahl N und $\vec{E}$ oder $\vec{H}$ sind nicht vertauschbar, die Versuchsanordnungen zur Messung dieser Größen schließen also einander aus (Komplementarität wie bei p und q).

Das Ψ_ϱ-Feld hat nun der Fermistatistik statt der Bosestatistik zu gehorchen und das macht es schon allein unmöglich, es so wie ein klassisches Feld zu messen. Die Eigenwerte der Funktionen $\Psi_\varrho(\vec{x})$ bestehen dann nämlich nicht aus der Gesamtheit aller kontinuierlichen Funktionen, sondern aus einer viel geringeren Mannigfaltigkeit gewisser Treppenfunktionen. Daher sind in diesem Falle die Ψ_ϱ kein Feld im gewöhnlichen Sinne. Denken wir uns andererseits fingierte Elementarteilchen mit Bosestatistik bzw. betrachten wir α-Teilchen und nehmen an, daß sie zwar Kräfte aufeinander ausüben und unter dem Einfluß äußerer Strahlungsfelder erfahren, daß sie aber nicht zertrümmert werden und man von besonderen Struktureffekten absehen kann, d. h. daß sie sich wie Elementarpartikel verhalten. Dann gilt nach Peierls[1]): In einer Gesamtheit von gleichen Teilchen, selbst von solchen mit Bosestatistik, ist das Ψ_ϱ-Feld *prinzipiell unmeßbar, solange keine Prozesse stattfinden, bei denen die Gesamtzahl der Teilchen sich ändert.* Es gehen dann eben in die Hamiltonfunktion nur Matrixelemente von $\Psi_\varrho^* \Psi_\sigma$ oder $\Psi_\varrho^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi_\sigma$ ein (welche Größen mit der Gesamtzahl der Teilchen vertauschbar sind). Die Wahl der Phasen der Ψ_ϱ und daher die Ortsabhängigkeit von Real- und Imaginärteil ist gleichgültig. *In dem Fehlen jener Prozesse* (über Zerstrahlungsprozesse wissen wir nichts) *liegt auch das Fehlen des Analogons zur Lorentzkraft beim Materiefeld.*

---

[1]) Diese Bemerkung von Peierls stammt aus seinem unveröffentlichten Züricher Habilitationsvortrag über die Analogie zwischen Licht und Materie und wird hier mit seiner freundlichen Erlaubnis benutzt.

§ 3. Zur Frage der Formulierbarkeit der Quantenmechanik als Nahewirkungstheorie.

Die in Rede stehende Frage ist eine sehr komplexe und von ihr gilt in besonderem Maße, daß das letzte Wort darüber durch die gegenwärtige Quantentheorie noch keineswegs gesprochen ist. Immerhin scheint es mir, daß sie auch in anderer Weise betrachtet werden kann, als es von Ehrenfest in seiner Note geschehen ist.

Zunächst scheint es nicht unbedingt empfehlenswert, den Begriff der *vieldimensionalen Theorie*, d. h. einer Theorie, die N Teilchen durch einen $3N+1$-dimensionalen Konfigurationsraum beschreibt — mit dem Begriff der *Fernwirkungstheorie* zu identifizieren. Auch in der klassischen statistischen Mechanik wird z. B. ein vieldimensionaler Phasenraum (wenn man die Zeit als besondere Dimension mitzählt, hat dieser freilich $6N+1$ statt $3N+1$ Dimensionen bei N Teilchen) zur Beschreibung des statistischen Verhaltens einer Gesamtheit von Teilchen eingeführt, und zwar selbst dann, wenn die Kräfte zwischen den Teilchen eine endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit besitzen, wo also von Fernwirkung kaum die Rede sein kann. Dabei können die $3N$ Ortskoordinaten der Teilchen als ihre Lagen im gewöhnlichen dreidimensionalen Raum beschreibend aufgefaßt werden.

Deshalb soll die in Rede stehende Frage hier nicht vom Standpunkt der Möglichkeit der Rückkehr zum vierdimensionalen Kontinuum diskutiert werden, als vielmehr in folgender Weise. In der klassischen Theorie geht man dadurch von der Fern- zur Nahewirkungstheorie über, daß man das Coulombsche Gesetz durch Hinzufügen des elektrischen Feldes als Zwischenbegriff in Differentialgleichungen des Feldes umschreibt. Die hier zu diskutierende Frage ist nun diese: *Kann man etwas Analoges auch in der Quantenmechanik machen?*

Berücksichtigen wir zunächst wie in der ursprünglichen Schrödingerschen Theorie des Konfigurationsraumes nur die elektrostatische Wechselwirkung der Teilchen, vernachlässigen also die Retardierung und die magnetische Wechselwirkung. Dann führen wir als Zwischenbegriff das von dem c-Zahl-Raum (und der c-Zahl-Zeit) abhängige Feld $E(\vec{x}, t)$ ein. Dabei sind durch $\vec{x}$ die Koordinaten des *Aufpunktes* bestimmt im Gegensatz zu den $3N$ Koordinaten $\vec{X}^{(s)}$, $s = 1, \ldots, N$ der N Teilchen. Die x_1, x_2, x_3 sind mit allen Größen vertauschbar, die $\vec{X}^{(s)}$ sind mit den Impulsen $\vec{p}^{(s)} = \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial \vec{X}^{(s)}}$ nicht vertauschbar. Das Feld $\vec{E}(\vec{x})$ ist mit den $\vec{X}^{(s)}$ ver-

tauschbar, aber nicht mit den $\vec{p}^{(s)}$. Es soll nämlich als Ersatz des Coulombschen Gesetzes die Gleichung gelten:

$$\operatorname{div} \vec{E}(\vec{x}) = 4\pi \sum_1^N e_s \delta(\vec{x} - \vec{X}^{(s)}). \qquad (*)$$

Ist $r_s = |\vec{x} - \vec{X}^{(s)}|$ die Entfernung des s-ten Teilchens vom Aufpunkt, so wird in der Tat

$$\vec{E}(\vec{x}) = \sum \frac{e_s}{r_s^2} \cdot \frac{\vec{x} - \vec{X}^{(s)}}{r_s}.$$

Als Schrödingergleichung hat man nun anzusetzen

$$-\frac{h}{i}\frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\sum_s \frac{h^2}{2m_s} \Delta_s + \frac{1}{2}\int \vec{E}^2(x)\, \mathrm{d}x_1\, \mathrm{d}x_2\, \mathrm{d}x_3\right] \psi(t, \vec{X}^{(s)})$$

$$\left(\Delta_s = \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial^2}{\partial X_k^{(s)2}}\right).$$

Das *wäre* identisch mit der Schrödingergleichung, wenn nicht gelten würde

$$\frac{1}{2}\int \vec{E}^2(x)\, \mathrm{d}x_1\, \mathrm{d}x_2\, \mathrm{d}x_3 = \frac{1}{2}\sum_{s,s'} \frac{e_s e_{s'}}{r_{ss'}},$$

worin $s = s'$ *nicht* ausgeschlossen ist. Die Selbstenergieterme $\frac{1}{r_{ss}} = \infty$ sind also darin enthalten. Im übrigen könnte man sie *endlich* machen, wenn man in (*) statt der δ-Funktion eine endliche, in einem Gebiet mit Linear-dimensionen von der Größenordnung des Elektronenradius merklich von Null verschiedene D-Funktion, die für die Gestalt des Elektrons charakteristisch wäre, einführen würde.

Das angedeutete Verfahren läßt sich, wie in der Quantenelektrodynamik gezeigt wird[1]), so verallgemeinern, daß die magnetischen und die Strahlungswirkungen (Retardierung) mit beschrieben werden. Auch die D-Funktion der Elektronengestalt ließe sich mitführen, nur wäre diese Gestalt dann nicht relativistisch invariant (genau wie in der klassischen Theorie).

Es hat gewisse Vorteile, nicht das große Ψ-Feld für die Materie und nicht das Landau-Peierls-Feld für die Lichtquanten, sondern $\vec{E}$, $\vec{H}$ (nicht vertauschbar!) und den Konfigurationsraum der $X_k^{(s)}$ für die Materie zu verwenden, weil *diese* Größen es sind, die sich in Grenzfällen *klassisch* verhalten. Für punktförmige Teilchen gibt es dann eine Eigenschaft der Gleichungen, die als

[1]) Vgl. hierzu den eingangs erwähnten, in Druck befindlichen Artikel des Verfassers im Handbuch der Physik.

relativistische Invarianz betrachtet werden kann und die (ohne Benutzung des großen Ψ-Feldes) bewiesen werden kann. Auch abgesehen von der Selbstenergiefrage scheint mir die Theorie aber nicht befriedigend zu sein: *nicht* wegen einer Fernwirkungsannahme, die nach meiner Meinung *nicht* mehr besteht, sondern wegen der merkwürdigen Auszeichnung des Raumes vor der Zeit, die zum Ausdruck kommt in der Benutzung des *einen* t für die Zeit statt der Verwendung von Partikelzeiten $t^{(s)}$ neben der Aufpunktszeit t, die erst die Theorie mehr symmetrisch machen würde.

Es ist andererseits wahrscheinlich, daß die Selbstenergiefrage nur durch eine Modifikation des jetzigen Raum-Zeitbegriffes eine befriedigende Lösung wird finden können. Eine solche Modifikation würde auch die Begriffe „Nahewirkung" und „Fernwirkung" umgestalten müssen, da diese ja wesentlich den gewöhnlichen Raum-Zeit-Begriff voraussetzen.

Zürich, Physikalisches Institut der Eidgen. Technischen Hochschule.

Über den Bau der Atomkerne. III.

Von **W. Heisenberg** in Leipzig.

(Eingegangen am 22. Dezember 1932.)

§ 1. Anwendung der Thomas-Fermi-Methode auf den Atomkern. § 2. Streuung von γ-Strahlen am Atomkern. § 3. Diskussion der Annahmen über die Natur des Neutrons.

Die Experimente von Curie, Joliot und Chadwick über die Existenz und die Stabilität des Neutrons veranlaßten den in Teil I und II dieser Arbeit unternommenen Versuch, die Rolle, welche die Neutronen im Aufbau der Atomkerne spielen, in ganz bestimmten physikalischen Annahmen festzulegen und die Brauchbarkeit dieser Annahmen am Tatsachenmaterial der Kernphysik zu erproben. Die Unvollständigkeit der bisher vorliegenden empirischen Ergebnisse führt bei diesem Problem zu einer großen Unsicherheit selbst der Fundamente jeglicher Theorie und nur in ganz wenigen Fällen erzwingen die Experimente eine bestimmte Interpretation. Aus diesem Grunde schien es geboten, zunächst eine bestimmte Hypothese an die Spitze zu stellen und zuzusehen, wie sie sich zur Ordnung der Erfahrungen eignet. Im folgenden soll jedoch auch ausführlich diskutiert werden, welche Konsequenzen gerade für die gewählte Hypothese charakteristisch sind und an welchen Punkten eine andere Wahl der Grundannahmen zu den gleichen Ergebnissen führen würde. Vor dieser Diskussion sollen die Überlegungen der beiden ersten Teile ergänzt und an einigen Stellen berichtigt werden.

§ 1. Anwendung des Thomas-Fermischen Verfahrens auf die Hamiltonfunktion des Atomkerns. Den Untersuchungen von Teil I wurde eine Hamiltonfunktion zugrunde gelegt, die abhängt von den Ortskoordinaten $\mathfrak{r}_k$ der Kernpartikeln und den dazu konjugierten Impulsen $\mathfrak{p}_k$, ferner den Variablen ϱ_k^ζ, die angeben, ob das betreffende Teilchen ein Neutron ($\varrho_k^\zeta = +1$) oder ein Proton ($\varrho_k^\zeta = -1$) sei. Außer den in Teil I, Gleichung (1) eingeführten Wechselwirkungsgliedern $J(r_{kl})$ und $K(r_{kl})$ soll, um die Analogie zu den Molekülwechselwirkungen vollständig zu machen, noch eine „statische" Wechselwirkung $L(r_{kl})$ zwischen Neutron und Proton zugefügt werden, die dem elektrostatischen Teil der Bindungsenergie etwa von H und H^+ im H_2^+-Ion entspricht. In Teil I war dieses Glied als

vermutlich klein weggelassen worden. Die vollständige Hamiltonfunktion lautet nunmehr:

$$\left.\begin{aligned} H = \frac{1}{2M}\sum_k \mathfrak{p}_k^2 &- \tfrac{1}{2}\sum_{k>l} J(r_{kl})\,(\varrho_k^\xi \varrho_l^\xi + \varrho_k^\eta \varrho_l^\eta) \\ &+ \tfrac{1}{2}\sum_{k>l} L(r_{kl})\,(1-\varrho_k^\zeta \varrho_l^\zeta) \\ &- \tfrac{1}{4}\sum_{k>l} K(r_{kl})\,(1+\varrho_k^\zeta)(1+\varrho_l^\zeta) \\ &+ \tfrac{1}{4}\sum_{k>l} \frac{e^2}{r_{kl}}(1-\varrho_k^\zeta)(1-\varrho_l^\zeta) \\ &- \tfrac{1}{2}D\sum_k (1+\varrho_k^\zeta). \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Eine Annäherungsmethode zur Lösung von (1) bei Kernen mit vielen Partikeln läßt sich in Analogie zur Thomas-Fermi-Methode in folgender Weise herleiten: Zunächst kann die zu (1) gehörige Schrödingerfunktion des Normalzustandes in bekannter Weise aufgefaßt werden als Lösung des Minimalproblems:

$$\int \psi^* H\,\psi\,\mathrm{d}\Omega = \text{Min.} \tag{2}$$

unter der Nebenbedingung

$$\int \psi^*\,\psi\,\mathrm{d}\Omega = 1. \tag{3}$$

Läßt man nun im Minimalproblem (2) nur solche Schrödingerfunktionen zur Konkurrenz zu, bei denen

$$4P(P+1) = (\sum_k \varrho_k^\zeta)^2 + (\sum_k \varrho_k^\eta)^2 + (\sum_k \varrho_k^\zeta)^2 \tag{4}$$

(d. h. sozusagen der gesamte „ϱ-Spin“) einen bestimmten Zahlwert hat[1]), so stellt sich bei der auch in Teil I gemachten Annahme, daß $J(r_{kl})$ positiv sei, heraus, daß $2P = n = n_1 + n_2$ zum tiefsten Energiewert führt. ψ kann in dieser Näherung in der Form

$$\psi(\mathfrak{r}_1 \varrho_1^\zeta \ldots \mathfrak{r}_n \varrho_n^\zeta) = \varphi(\mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_n)\, f(\varrho_1^\zeta \ldots \varrho_n^\zeta) \tag{5}$$

geschrieben werden. Hier bedeutet f eine symmetrische Funktion der ϱ_k^ζ, deren Gestalt nach den üblichen Verfahren der Quantenmechanik berechnet werden kann, wenn $\sum_k \varrho_k^\zeta = n_1 - n_2$ gegeben ist.

---

[1]) In ähnlicher Weise kann nach J. C. Slater, Phys. Rev. **35**, 210, 1930, die Hartreemethode bei Atomen aufgefaßt werden als Näherungslösung des Minimalproblems, bei der nur ein bestimmter einfacher Typus von Schrödingerfunktionen zur Konkurrenz zugelassen wird.

Die Funktion φ gehört dann als Schrödingerfunktion zu einer Hamiltonfunktion, die aus (1) dadurch hervorgeht, daß die von den ϱ_k abhängigen Ausdrücke durch ihren Erwartungswert bei $P = \frac{n}{2}$, $P^{\zeta} = \sum \varrho_k^{\zeta} = n_1 - n_2$ ersetzt werden. Für diese Erwartungswerte findet man:

$$\left.\begin{aligned} k \neq l \qquad \overline{\varrho_k^{\xi}\varrho_l^{\xi} + \varrho_k^{\eta}\varrho_l^{\eta}} &= 4\frac{n_1 n_2}{n(n-1)} \\ \overline{1 - \varrho_k^{\zeta}\varrho_l^{\zeta}} &= 4\frac{n_1 n_2}{n(n-1)} \\ \overline{(1+\varrho_k^{\zeta})(1+\varrho_l^{\zeta})} &= 4\frac{n_1(n_1-1)}{n(n-1)} \\ \overline{(1-\varrho_k^{\zeta})(1-\varrho_l^{\zeta})} &= 4\frac{n_2(n_2-1)}{n(n-1)} \\ \sum_k (1+\varrho_k^{\zeta}) &= 2n_1. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Die Hamiltonfunktion lautet also für φ:

$$H = \frac{1}{2M}\sum \mathfrak{p}_k^2 - 2\frac{n_1 n_2}{n(n-1)}\sum_{k>l}[J(r_{kl}) - L(r_{kl})]$$
$$- \frac{n_1(n_1-1)}{n(n-1)}\sum_{k>l} K(r_{kl}) + \frac{n_2(n_2-1)}{n(n-1)}\sum_{k>l}\frac{e^2}{r_{kl}} - n_1 D. \tag{7}$$

Die Symmetrieeigenschaften von $\varphi(\mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_n)$ in Bezug auf die Vertauschung der Partikelkoordinaten sind wie bei den Atomen durch das Pauliprinzip vorgeschrieben. Der Atomkern erscheint nach (7) als mechanisches System gleichartiger Massenpunkte, wobei die Wechselwirkungsenergie zweier Massenpunkte jeweils durch den Ausdruck

$$U(r) = -2\frac{n_1 n_2}{n(n-1)}[J(r) - L(r)] - \frac{n_1(n_1-1)}{n(n-1)}K(r) + \frac{n_2(n_2-1)}{n(n+1)}\frac{e^2}{r} \tag{8}$$

gegeben ist. Betrachtet man nun nach dem Vorbild der Thomas-Fermi-Methode den Kern als Gas freier Teilchen, die den Gesetzen der Fermistatistik folgen und durch die Kräfte (8) zusammengehalten werden, ist ferner $\varrho(\mathfrak{r})$ die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit, so wird nach Fermi die kinetische Energie dieses Gases

$$E_{\text{kin}} = \frac{h^2}{M}\frac{4\pi}{5}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{5/3}\int \varrho(\mathfrak{r})^{5/3}\,d\tau \tag{9}$$

und die Gesamtenergie des Atomkerns

$$E = \frac{h^2}{M}\frac{4\pi}{5}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{5/3}\int \varrho(\mathfrak{r})^{5/3}\,d\tau + \tfrac{1}{2}\int\int \varrho(\mathfrak{r})\varrho(\mathfrak{r}')U(|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|)\,d\tau\,d\tau' - n_1 D. \tag{10}$$

Die Dichteverteilung $\varrho(\mathfrak{r})$ wird aus der Forderung bestimmt, E solle unter der Nebenbedingung

$$\int \varrho(\mathfrak{r})\,\mathrm{d}\tau = n$$

zu einem Minimum gemacht werden. Allerdings ist bei der Anwendung der Thomas-Fermi-Methode zu beachten, daß der approximative Ansatz (10) für die Energie nur unter gewissen Einschränkungen richtig ist. Wenn z. B. die Funktion $U(|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|)$, die in ihrem Verlauf dem Gamowberg ähnelt und für große n_1 und n_2 nur vom Verhältnis n_1/n_2 abhängt, für abnehmende Werte von $|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|$ an einer bestimmten Stelle plötzlich außerordentlich stark zunimmt, d. h. wenn sehr große Abstoßungskräfte die weitere Annäherung zweier Teilchen zu hindern suchen, so würde das Integral $\iint \varrho(\mathfrak{r})\,\varrho(\mathfrak{r}')\,U(|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|)\,\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}\tau'$ divergieren oder jedenfalls völlig unrichtige Werte für die potentielle Energie liefern, da es eben in Wirklichkeit nicht vorkommt, daß zwei Teilchen sich über den kritischen Abstand hinaus nähern. In diesem Falle erhält man eine sehr viel bessere Approximation an die Wirklichkeit, wenn man in Analogie zur Konstanten „b" der van der Waalsschen Gleichung einen Minimalabstand zweier Teilchen und entsprechend eine Maximaldichte ϱ_0 einführt und dafür in der potentiellen Energie die Funktion $U(|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|)$ für Werte von $|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|$, die kleiner sind als der Minimalabstand zweier Teilchen, Null setzt. In der kinetischen Energie tritt dann an Stelle von $\varrho^{5/3}$ (Anzahl der Teilchen pro Kubikzentimeter: ϱ, multipliziert mit der mittleren Energie der einzelnen Partikel: $\varrho^{2/3}$) in genauer Analogie zur van der Waalsschen Gleichung $\varrho\cdot\left(\frac{1}{\varrho}-\frac{1}{\varrho_0}\right)^{-2/3}$. Statt Gleichung (10) erhält man so den allgemeineren Ansatz:

$$E=\frac{h^2}{M}\frac{4\pi}{5}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{5/3}\int\left(\frac{1}{\varrho}-\frac{1}{\varrho_0}\right)^{-2/3}\varrho\,\mathrm{d}\tau+\tfrac{1}{2}\iint\varrho(\mathfrak{r})\,\varrho(\mathfrak{r}')\,U_0(|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|)\,\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}\tau'-n_1 D, \quad (11)$$

wobei U_0 für U gesetzt wurde, um anzudeuten, daß in $U(|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|)$ die Beiträge, für die $|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|$ kleiner ist als der Minimalabstand, wegzulassen sind. Durch Variation von ϱ unter Berücksichtigung der Nebenbedingung $\int\varrho\,\mathrm{d}\tau=n$ folgt aus (11) die Beziehung:

$$\frac{h^2}{M}\,\frac{4\pi}{3}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{5/3}\left(\frac{1}{\varrho}-\frac{1}{\varrho_0}\right)^{-5/3}\left(\frac{1}{\varrho}-\frac{3}{5\varrho_0}\right)+\int\varrho(\mathfrak{r}')\,U_0(|\mathfrak{r}'-\mathfrak{r}|)\,\mathrm{d}\tau'-\lambda=0. \quad (12)$$

Multipliziert man Gleichung (12) mit $\mathrm{d}\varrho/\mathrm{d}n$ und integriert über $\mathrm{d}\tau$, so erkennt man aus (11) und (12):

$$\lambda=\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}n}. \quad (13)$$

$U_0(r)$ wird dabei als unabhängig von n angenommen. Die Gleichung (12) gilt nur in dem Gebiet, in dem ϱ von Null verschieden ist. Außerhalb dieses Gebiets ist der Zustand des Systems durch die Forderung $\varrho = 0$ vollständig bestimmt. Durch Multiplikation von (12) mit $\frac{1}{2}\varrho$ und Integration erhält man

$$\frac{h^2}{M}\frac{2\pi}{3}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{5/3}\int\left(\frac{1}{\varrho}-\frac{1}{\varrho_0}\right)^{-2/3}\left(\varrho+\frac{2}{5}\frac{\varrho^2}{\varrho_0-\varrho}\right)\mathrm{d}\tau+\frac{1}{2}\int\int\varrho(\mathfrak{r})\varrho(\mathfrak{r}')U_0\,\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}\tau'-\frac{n}{2}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}n}=0, \quad (14)$$

und durch Vergleich mit (11):

$$E-\frac{n}{2}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}n}=\frac{h^2}{M}\frac{2\pi}{15}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{5/3}\left[\int\left(\frac{1}{\varrho}-\frac{1}{\varrho_0}\right)^{-2/3}\varrho\,\mathrm{d}\tau-2\int\frac{\varrho}{\varrho_0}\left(\frac{1}{\varrho}-\frac{1}{\varrho_0}\right)^{-5/3}\mathrm{d}\tau\right]. \quad (15)$$

Verwendet man diese Formel zur Diskussion der Abhängigkeit der Massendefekte von n_1 und n_2, so folgt zunächst aus den Astonschen Messungen, daß für die Kerne eine maximale Dichte ϱ_0 existiert, die größenordnungsmäßig übereinstimmen muß mit der Dichte des α-Teilchens. Solange nämlich, wie in der üblichen Thomas-Fermi-Methode, $1/\varrho_0 \ll 1/\varrho$ angenommen werden kann, ist die rechte Seite von (15) positiv, es müßte daher $-E$ als Funktion von n stärker als const $\cdot\, n^2$ anwachsen. Empirisch nimmt jedoch $-E$ für kleine n etwa proportional n, für große n noch langsamer zu. Die Funktion $U(|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|)$ steigt also offenbar für abnehmende Werte von $|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|$ in der Gegend kleiner Abstände sehr stark an. Für die schweren Kerne läßt sich daraus schließen, daß die Dichte in einem großen Teil des Kerns nahe am Wert ϱ_0 liegt und außen in einem relativ kleinen Bereich nach Null absinkt. Wenn daher die $J(r_{kl})$, $K(r_{kl})$, $L(r_{kl})$ als Funktionen des Abstandes rasch abnehmen, so wird sich für große n ($n_1/n_2 = \text{const}$) die Energie nach (15) in der Form:

$$E = -a\,n + b\,n^{5/3} + c \quad (16)$$

darstellen lassen (dabei rührt das Glied $-an$ von den rasch abnehmenden Kräften, das Glied $b\,n^{5/3}$ von den Coulombkräften her), wie in Teil I bei der Diskussion der Stabilitätskurven implizite angenommen wurde.

Da aus der Symmetrie des Problems folgt, daß $\varrho(r)$ kugelsymmetrisch ist, so dürfte es auch im allgemeinen Fall nicht allzu schwierig sein, Näherungslösungen für $\varrho(r)$ zu finden, wenn $U(r)$ gegeben ist. Einstweilen wird man umgekehrt aus den empirisch gefundenen Massendefekten auf den Verlauf der Funktion $U(r)$ zu schließen suchen.

Überträgt man die eben durchgeführten Überlegungen mutatis mutandis auf einen Atomkern, den man als aus *α-Teilchen* und Neutronen aufgebaut betrachtet, so kann man den parabelartigen Anstieg der auf He

bezogenen Massendefektkurven bei leichten Elementen mit dem Resultat in Verbindung bringen, daß für $\varrho \ll \varrho_0$ die Größe $-E$ stärker als const $\cdot n^2$ anwachsen muß. Das spätere Umbiegen der Kurven beweist (innerhalb der für das hier verwandte Verfahren charakteristischen Approximation) auch hier wieder die Existenz eines Minimalabstandes für α-Teilchen.

§ 2. Streuung von γ-Strahlen am Atomkern. Die von Tarrant, Meitner, Hupfeld, Chao und Jakobsen[1]) experimentell untersuchte Streuung harter γ-Strahlen an Atomkernen wurde in Teil II als kohärente Streustrahlung der Neutronen interpretiert, die an Resonanzstellen noch durch die im allgemeinen vernachlässigbar kleine Protonenstreuung modifiziert werden kann. Für diese Deutung spricht die experimentelle Tatsache, daß die Intensität der Streustrahlung dem Quadrat der Neutronenanzahl ungefähr proportional ist. Der hieraus gezogene Schluß, die Frequenz des gestreuten Lichtes müsse mit der des einfallenden übereinstimmen [Rayleighstreuung[2])], beruhte jedoch auf einem Irrtum, der im folgenden richtiggestellt werden soll.

In mehratomigen Molekülen schwingen auch bei der Ramanstreuung die Elektronenwolken der einzelnen Atome in Phase. Soweit also ein Atomkern mit einem Molekül verglichen werden darf (siehe hierüber § 3), wird auch die Intensität des Ramanlichtes, das von kohärenter Neutronenstreuung herrührt, dem Quadrat der Neutronenanzahl proportional sein.

In diesem Vergleich entsprechen die Neutronen den Atomen mit ihren Elektronenwolken, die von den Protonen herrührende Streustrahlung wird in beiden Fällen vernachlässigt. Die Energie der einfallenden Lichtquanten kann bei Molekülen und Kernen als klein gegen die Bindungsenergie der negativen Ladung an die schweren Massen angenommen werden; als Bindungsenergie des Neutrons gilt nach Teil II ein Wert der Ordnung 137 mc^2. Die Polarisierbarkeit der Atome wird ungefähr durch ihr Volumen gegeben; in Analogie hierzu folgt aus $\sigma_N = 1{,}5 \cdot 10^{-28}$ cm^2 bei $h\nu = 5{,}15\, mc^2$ (vgl. Teil II, S. 161) für die Polarisierbarkeit des Neutrons:

$$\alpha_N = \left(\frac{c}{2\pi\nu}\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{3\sigma_N}{8\pi}} = 10{,}7 \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^3 \cdot \qquad (17)$$

---

[1]) G. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 345, 1930; L. Meitner u. H. Hupfeld, Naturwissenschaften **18**, 534, 1930; ZS. f. Phys. **67**, 147, 1930; C. Chao, Proc. Nat. Ac. Amer. **16**, 431, 1930; J. Jakobsen, ZS. f. Phys. **70**, 145, 1930; G. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 223, 1932.

[2]) Vgl. hierzu einerseits L. Meitner u. H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **75**, 705, 1932, andererseits L. Gray u. G. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 662, 1932.

Der Wert von α_N dürfte im hier betrachteten Frequenzgebiet ($h\nu \ll 137\, mc^2$) nicht mehr stark von ν abhängen, σ_N wird also ungefähr mit der vierten Potenz von ν anwachsen. Der Umstand, daß die Polarisierbarkeit des Neutrons etwa zehnmal größer zu sein scheint als sein Volumen, hängt vielleicht mit den der bisherigen Theorie fremden Zügen in der Struktur des Neutrons zusammen.

Betrachtet man die Neutronen und Protonen im Kern als ruhend, so sendet der Kern unter Einfluß einer Strahlung, deren Wellenlänge groß gegen die Kerndimensionen ist, kohärentes Rayleighsches Streulicht aus, dessen Intensität proportional dem Quadrat der Neutronenanzahl anwächst; allerdings kann bei hinreichend dichter Lagerung der Teilchen das Dipolmoment des einzelnen Neutrons — und damit die Intensität der Streustrahlung — durch den Einfluß geändert werden, den die anderen Partikeln teils vermöge ihrer starken elektrischen Felder (vgl. den Entmagnetisierungsfaktor bei Ferromagneten!), teils durch die nach der bisherigen Theorie nicht beschreibbaren, für die Kerne charakteristischen Kraftwirkungen auf ein Neutron ausüben.

Aus diesem Grunde ändert sich der Charakter der gestreuten Strahlung, wenn sich die Neutronen und Protonen im Kern bewegen; die Amplitude der Rayleighstrahlung variiert dann wegen des wechselnden Abstandes der Partikeln im Kern periodisch, die Streustrahlung spaltet auf in Strahlung verschiedener Frequenzen — in genauer Analogie zu den Ramanspektren der Moleküle[1]). Für die gesamte gestreute Intensität gilt bei den Molekülen eine einfache Summenrelation: Die Summe der Amplitudenquadrate der verschiedenen Streuwellen ist gegeben durch den Mittelwert des Amplitudenquadrats des Rayleighlichtes, wenn die Mittelung bei ruhenden Teilchen über alle ihre Lagen (mit dem durch die Wellenfunktion gegebenen statistischen Gewicht) ausgeführt wird. Dieser Summensatz gilt ebenso für den Atomkern; hat die einfallende Strahlung eine Frequenz von der gleichen Ordnung wie die der Partikelschwingungen, so ist der Satz noch für die Quadrate der Oszillatoramplituden richtig, nicht mehr jedoch für die Intensität der emittierten Strahlung. In einem Punkt unterscheiden sich die Atomkerne wesentlich von den Molekülen: Während die Atome im Molekül mit relativ kleinen Amplituden um ihre Gleichgewichtslage schwingen, ändert sich der Abstand der Neutronen und Protonen im Kern periodisch um Beträge seiner eigenen Größenordnung, wie aus der von Bohr[2])

[1]) Vgl. insbesondere die Arbeit von G. Placzek, ZS. f. Phys. **70**, 84, 1931.

[2]) N. Bohr, Atomic stability and conservation laws. Convegno di Fisica Nucleare. Rom 1932.

hervorgehobenen Beziehung zwischen Kerndimensionen und Massendefekt hervorgeht. Deshalb ist bei den Molekülen das Ramanlicht wesentlich schwächer als das Rayleighsche Streulicht, bei den Atomkernen können sie gleich intensiv sein. Die Gesamtstreuung des Kerns wird also qualitativ entsprechend den Überlegungen von Teil II mit dem Quadrat der Neutronenanzahl und der vierten Potenz der Frequenz der einfallenden Strahlung (vgl. den experimentell sehr großen Unterschied der Kernstreuung für $\lambda = 6{,}7 \cdot 10^{-11}$ cm und $\lambda = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$ cm) anwachsen, die Intensität verteilt sich aber zu Teilen gleicher Größenordnung auf die unverschobene Linie und die nach dem Gebiet der langen Wellen verschobenen Ramanlinien. Außer dieser Streustrahlung muß dann in den Experimenten noch Licht von der Frequenz der Kerneigenschwingungen auftreten, da der Kern nach einem Smekalschen Streuakt stets in einem angeregten Zustand zurückbleibt.

§ 3. Diskussion der Annahmen über die Natur des Neutrons. Die hier vertretene Auffassung über die Natur des Neutrons ist durch die Experimente nicht erzwungen. Die Zertrümmerungsversuche erlauben z. B. auch, das Neutron als einen unzerstörbaren Elementarbaustein nach Art von Proton und Elektron aufzufassen[1]). Diese Annahme drückt sich zunächst in der Hamiltonfunktion darin aus, daß die Austauschglieder $(J(r_{kl}))$ wegfallen, es bleibt nur eine einfache Wechselwirkungsenergie $(L(r_{kl}))$ von Proton und Neutron übrig. Für die Frage nach den Massendefekten und der Struktur der leichten Kerne würden die beiden Annahmen zu ähnlichen Resultaten führen; in die Näherungsmethode von § 1 [Gleichung (7)] gehen sogar $J(r_{kl})$ und $L(r_{kl})$ genau in gleicher Weise ein, was zur Folge hat, daß die qualitativen Überlegungen von Teil I und II aus beiden Annahmen hergeleitet werden können. Anders ist es bei den schweren Kernen, die wegen der Existenz von radioaktiven Elementen, die β-Strahlen emittieren, bei der Annahme unzerlegbarer Neutronen auch Elektronen als Elementarbausteine enthalten müssen. Hier würde im Gegensatz zu der hier vertretenen Auffassung nicht aus der Masse des Kerns auf seine Statistik und die Ganz- oder Halbzahligkeit seines Spins geschlossen werden können, während die bisher vorliegenden Experimente auf einen solchen Zusammenhang hinzudeuten scheinen. Einen wichtigen Beitrag zur Entscheidung dieser Frage könnte die Analyse der Hyperfeinstruktur von MTh_2, ThC und ThC'' liefern.

Die Tatsache der kontinuierlichen β-Strahlspektren führt noch zu einer anderen Schwierigkeit: Wenn die Elektronen die Rolle selbständiger

[1]) Vgl. z. B. M. Perrin, C. R. **194**, 1343, 1932.

Elementarbausteine im Kern spielen, so ist zu erwarten, daß die Verwaschung der Elektronenenergie, die sich in den kontinuierlichen β-Spektren äußert, wegen der engen Wechselwirkung von Elektronen und α-Teilchen auch auf die radioaktiv emittierten α-Teilchen übertragen wird. Es ist ja keineswegs selbstverständlich, daß die schweren Kernbausteine sich in jeder Beziehung wie die Bestandteile eines quantenmechanischen Systems mit wohldefinierten Wechselwirkungsenergien verhalten; denn die Protonen werden erst durch die negative Ladung aneinander gebunden, deren Verhalten im Kern ganz außerhalb des Bereichs der Quantenmechanik liegt. Die Entdeckung der nach der bisherigen Theorie nicht beschreibbaren Stabilität des Neutrons ermöglicht jedoch eine reinliche Trennung des der Quantenmechanik zugänglichen von dem ihr unzugänglichen Gebiet, da vermöge dieser Stabilität rein quantenmechanische Systeme aus Protonen und Neutronen aufgebaut werden können, in denen die beim β-Zerfall hervortretenden neuartigen Züge nicht zu Schwierigkeiten Anlaß geben. Diese Möglichkeit einer scharfen Trennung der quantenmechanischen und der für die Kernphysik charakteristischen neuen Züge scheint verlorenzugehen, wenn die Elektronen als selbständige Kernbausteine betrachtet werden.

Für die γ-Strahlstreuung führt die besprochene Auffassung, in der das Neutron als schweres Elementarteilchen nicht wesentlich zur Streuung beitragen kann, zu folgender Konsequenz: Wegen der näherungsweise gültigen Proportionalität der Streustrahlungsintensität mit dem Quadrat der Atomnummer müßten die α-Teilchen im Kern aus Protonen und Elektronen (nicht Protonen und Neutronen) aufgebaut sein und die in α-Teilchen gebundenen Elektronen trotz der großen Bindungsenergie mindestens ebensoviel zur γ-Strahlstreuung beitragen wie die freien Kernelektronen.

Andereseits ist es unsicher, ob nicht die konsequente Verfolgung des in diesen Arbeiten versuchten Ansatzes auch mit Schwierigkeiten verbunden wäre: Die Annahme, daß das Neutron in bezug auf Spin und Statistik einem Elementarteilchen, in bezug auf Polarisierbarkeit, Zerlegbarkeit usw. einem zusammengesetzten Gebilde gleicht, führt auf das Problem, zwei in der Quantenmechanik unvereinbare Eigenschaftstypen zu verschmelzen; obwohl der Übergang vom Neutron zu einem quantenmechanischen System aus Proton und Elektron nicht kontinuierlich im Sinne der Existenz angeregter Neutronenzustände gedacht zu werden braucht, ist die Möglichkeit einer widerspruchslosen Verschmelzung durchaus unsicher.

Besonders deutlich wird diese Schwierigkeit in der Frage, nach welcher Eigenschaft des Kerns sich die Stabilität eines Neutrons gegen β-Zerfall richtet. In Teil I wurde versucht, ein energetisches

Stabilitätskriterium einzuführen, obwohl nach Bohr aus den kontinuierlichen β-Spektren das Versagen des Energiesatzes gefolgert wurde. Dieser Versuch, gewisse Konsequenzen des Energiesatzes auch jenseits der Grenzen seiner Gültigkeit beizubehalten, ist zwar logisch durchaus möglich (vgl. etwa die strenge Gültigkeit der klassischen Auswahlregeln auch in der Quantenmechanik); jedoch bietet die Willkür, die hierbei bleibt, wenig Hoffnung, schon jetzt eine Formulierung zu finden, die nicht früher oder später zu inneren Schwierigkeiten führen wird; daher stellt dieses Stabilitätskriterium wohl den unsichersten Teil der hier versuchten Überlegungen dar.

In diesem Zusammenhang soll noch die Bedeutung der innerhalb der einzelnen radioaktiven Reihen geltenden Konstanz der kritischen Verhältniszahlen n_1/n_2 (vgl. Teil I § 5) klargestellt werden, die das Eintreten der β-Labilität kennzeichnen. Aus dem energetischen Stabilitätskriterium folgt ja zunächst nicht, daß diese Zahlen konstant sind, vielmehr sind sie näherungsweise durch die Formel (8) (Teil I) gegeben[1]); es zeigt sich, daß nach dieser Formel die zweite β-Labilität in einer radioaktiven Zerfallsreihe ein bis drei Stellen vor dem B-Produkt eintreten müßte[2]). Eine konsequentere Behandlung der Stabilitätsbedingungen nach Eastman[3]) lehrt jedoch, daß die kritische Kurve für β-Zerfall wesentlich flacher gezeichnet werden muß. Die kritische Verhältniszahl n_1/n_2 ändert sich dann von der ersten bis zur zweiten β-Labilität jeweils nur um etwa 0,01; dies ist für die Thorium- und Aktiniumreihe in Einklang mit den Zahlen der Tabelle 1, Teil I, für die Radiumreihe liegt der berechnete Wert zwischen dem für Ra B und dem für Ra D gültigen. Die über das energetische Stabilitätskriterium hinausgehende Ähnlichkeit der drei Zerfallsreihen (z. B. Auszeichnung der Ordnungszahl 82 als Ende des α-Zerfalls) deutet allerdings darauf hin, daß es zum Verständnis der radioaktiven Reihen notwendig sein wird, auf Struktureigenschaften der Kerne einzugehen, die nicht durch das Verhältnis n_1/n_2 gegeben sind.

---

[1]) Die in Teil I angegebenen Werte für die Konstanten C_1 und C_2 stimmen durch ein Versehen nicht mit der Fig. 1 überein. Die der gezeichneten Kurve entsprechenden Zahlwerte sind: $C_1 = 1{,}16$, $C_2 = 0{,}0313$.

[2]) Hierauf hat mich Herr N. Bohr freundlicherweise hingewiesen.

[3]) Vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit von Herrn S. Eastman, dem ich für die Mitteilung seiner Resultate zu großem Dank verpflichtet bin.

Einige vorläufige Aufnahmen von Emissions- und Absorptionsspektren mit gebogenen Kristallen als Transmissionsgitter.

Von **Arne Sandström** und **Erik Carlsson** in Upsala.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1932.)

Mit gebogenen Gipskristallen wurden nach der Methode von Cauchois die Emissionsspektren MoK und AgK in vier Ordnungen sowohl als die K-Absorptionskante von Br (durch Absorption in der photographischen Schicht erhalten) und Mo in zweiter Ordnung aufgenommen. Photometerkurven der Aufnahmen werden reproduziert, und betreffs Auflösung und Trennung wird eine Vergleichung mit dem Tubus- und dem Doppelkristallspektrometer gegeben.

Im Jahre 1931 wurde von Johann[1]) eine Methode angegeben, mit gebogenen Kristallen für röntgenspektroskopische Zwecke eine fokussierende Wirkung zu erhalten. Die Kristalle wurden hierbei als zylindrische Reflexionsgitter benutzt. Später hat Cauchois[2]) diese Methode für kürzere Wellenlängen abgeändert, wobei sie die Kristalle als Transmissionsgitter verwendet. Der Zweck vorliegender Untersuchung war, die Verwendbarkeit dieser letztgenannten lichtstarken Methode bei Aufnahmen von Emissions- und Absorptionsspektren zu studieren. Betreffend die Geometrie der Anordnungen wird auf die Arbeiten von Johann und Cauchois verwiesen.

Der Apparat bestand aus einem eisernen Kreis vom Radius 25 cm, an dessen Peripherie die Anordnung zur Biegung der Kristalle und ein verschiebbarer Plattenhalter justierbar befestigt waren. Zur Biegung der Kristalle wurde ein Stahlblock mit einer zylindrisch geschliffenen Seite (Radius 50 cm) benutzt. An diese Fläche wird der Kristall mit vier Balken und eine druckausgleichende Platte gepreßt. Die Biegung des Kristalls wurde vor dem Anbringen an den Apparat optisch geprüft. Die Orientierung der Atomebenen parallel der Erzeugenden muß vor dem Zuschrauben der Druckplatte mit Hilfe der Kristallkante vorgenommen werden, ist aber ziemlich zeitraubend und kann nur durch Aufnahmen kontrolliert werden. Die Neigung der Kristalle, sich treppenförmig abzuspalten, ist lästig, da diese Treppenform selbstverständlich einen anderen Radius als den gewünschten bewirkt.

---

[1]) H. H. Johann, ZS. f. Phys. **69**, 185, 1931.

[2]) Y. Cauchois, C. R. **194**, 369, 1479, 1932; Journ. de phys. et le Radium (7) **3**, 320, 1932.

Die Geometrie der Methode erfordert ein konvergentes Strahlenbündel; es ist darum nicht notwendig, mit großen Kristallöffnungen zu arbeiten. Wir benutzten ein Ionenrohr mit 5 mm Brennfleck, wobei die Öffnung des Kristalls bei der zweiten Ordnung von MoK 4 mm, bei der vierten 8 mm betrug. Die Höhe der wirksamen Kristallfläche war 1,5 mm. Hier muß bemerkt werden, daß zu der Möglichkeit, die Intensität durch die Fokussierung zu erhöhen, auch hinzukommt, daß man den Brennfleck ausstrecken und damit auch das Rohr höher belasten kann, weil es leichter ist, eine größere Fläche der Antikathode zu kühlen.

Die Aufnahmen sind ausschließlich mit Gips gemacht. Wir haben bisher nur die auf den Spaltebenen senkrecht stehenden Atomebenen benutzt; die Gitterkonstante ist rund 2,7 Å. Die Kristallstruktur ist jetzt vollständig bekannt; sie ist von Onorato[1]) ermittelt worden. — Bei den hier reproduzierten Aufnahmen wurde eine Kristallplatte von 0,2 mm Dicke verwendet.

Die Exponierungen geschahen bei einer Spannung von rund 55 kV. Die Stromstärke variierte ein wenig und war im allgemeinen 10 mA, wobei jedoch bemerkt werden muß, daß, da der Brennfleck kreisförmig ist, seine ganze Fläche in der Höhenrichtung nicht wirksam ist. In zweiter Ordnung wurden die $K\alpha_1$- und α_2-Linien von Mo und Ag in 10 Sekunden erhalten (kürzere Belichtungen wurden nicht versucht), und in 2 Minuten war sogar die schwache $K\beta_2$ gut meßbar.

In Fig. 1a ist eine AgK-Aufnahme reproduziert, die auf einer Agfa-phototechnischen Platte gewonnen wurde. Diese Platten erfordern im betreffenden Wellenlängengebiet zwei- bis dreimal die Expositionszeit unserer gewöhnlichen Platten (Imperial Eclipse), geben aber sehr klare und hübsche Linien. Um sie gut hervortreten zu lassen, wurde diese Platte 10 Minuten exponiert. Fig. 1c ist eine Mikrophotographie des $K\beta_1\beta_3$-Dubletts dieser Platte, und darunter (Fig. 1e) befindet sich eine Photometeraufnahme, die die Größe der Trennung zeigt.

An dieser Stelle wollen wir die Leistungen der neuen Methode betreffs Auflösung und Trennung mit den Leistungen des im hiesigen Institut für Präzisionsmessungen verwendeten Tubusspektrometers sowohl als auch mit denen der Doppelkristallmethode vergleichen. — In diesem Wellenlängengebiet sind mit dem Tubus sehr schöne Aufnahmen in zweiter Ordnung von Enger[2]) gemacht. Eine photometrische Registrierung des von ihm

---

[1]) E. Onorato, ZS. f. Krist. **71**, 277, 1929.
[2]) F. Enger, ZS. f. Phys. **46**, 826, 1928.

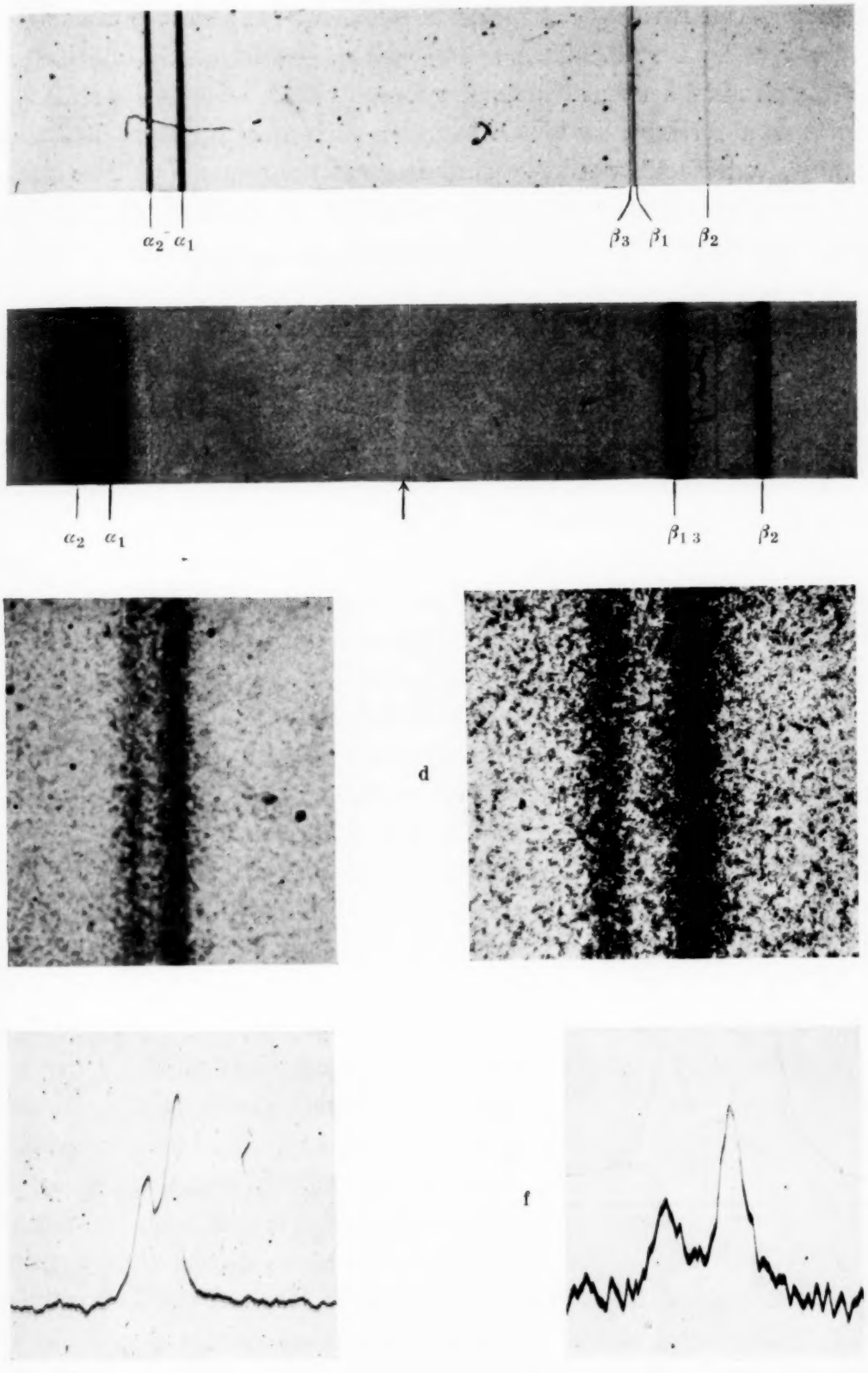


Fig. 1. a) Ag K-Serie 2. Ordnung, 5 mal vergrößert; b) Mo K-Serie 2. Ordnung, 5 mal vergrößert, mit falscher Absorptionslinie bei ▲; c) Ag K β_1 β_3-Dublett 2. Ordnung, 33 mal vergrößert; d) Mo K β_1 β_3-Dublett 4. Ordnung, 33 mal vergrößert; e) Photometerkurve von a), 25 mal gestreckt; f) Photometerkurve von Mo K β_1 β_3, 4. Ordnung, 25 mal gestreckt.

aufgenommenen Rh$K\beta_1\beta_3$-Dubletts ist auch in Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., wiedergegeben. — Mit dem Doppelkristallspektrometer und bei Verwendung der Ionisationsmethode ist das Mo$K\beta_1\beta_3$-Dublett von Allison und Williams[1]), auch mit Kalkspat in zweiter Ordnung, untersucht worden. Ihre Registrierkurven zeigen eine schöne Auflösung des Dubletts; die Füße der beiden überdecken sich jedoch ein wenig, etwa ebensoviel wie in der Engerschen Aufnahme. — Ein Vergleich mit den oben erwähnten Aufnahmen zeigt betreffs der unsrigen, daß die Linienbreiten hier im Verhältnis zum Linienabstand größer sind als dort. Diese Verbreiterung dürfte beträchtlicher sein, als man es von der Geometrie der Methode zu erwarten hätte. Die Ursache kann vielleicht unregelmäßige Biegung oder Mosaikstruktur des Kristalls sein, was zurzeit nicht zu unterscheiden ist. Nach der Formel von Johann (l. c.) ist die Verbreiterung wegen mangelhafter Fokussierung bei unserer zweiten Ordnung nur 0,001 mm, in der vierten 0,003 mm. Wegen der Dicke der Kristallplatte hat man jedoch auch eine gewisse Verbreiterung. Die Atomebenen sollen nach der Biegung durch ein und dieselbe Achse gehen, und diese radiale Anordnung fordert eine kontinuierliche Veränderung der Gitterkonstanten, was in der Tat eine gewisse Fokussierung der an verschiedenen Tiefen des Kristalls reflektierten Strahlen bewirkt. Die Verbreiterung wegen der Kristalldicke wird dann ganz vernachlässigbar.

Wie oben gesagt, wurde nach dieser Methode von gebogenen Kristallen nicht dieselbe Schärfe der Linien wie mit dem Tubus erhalten. Doch ermöglicht die vielmal größere Intensität eine erhebliche Erhöhung der Trennung. Man kann nämlich nicht nur den Radius des Apparats verlängern, sondern auch in hohen Ordnungen arbeiten. Fig. 1 d ist eine Mikrophotographie des Mo$K\beta_1\beta_3$-Dubletts in vierter Ordnung, Fig. 1 f die zugehörige Photometerkurve. Wie ersichtlich ist die Trennung gesteigert, was auch zu erwarten ist, da die Linien in diesem Gebiet geringe Breite haben und darum auch in höheren Ordnungen scharf hervortreten. Außer der Photometerkurve 1 f im Original geben wir in Fig. 2 dieselbe Kurve mit ausgeglichenen Körnerstörungen und eine graphische Zerlegung der Linien in ihre Komponenten wieder.

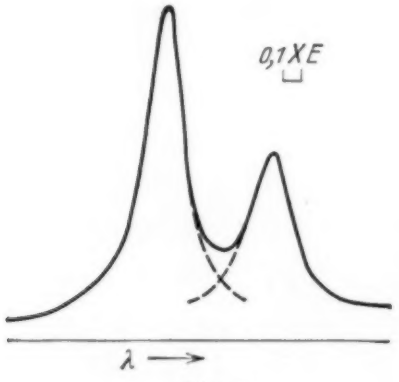


Fig. 2.

[1]) K. A. Allison u. J. H. Williams, Phys. Rev. **35**, 149, 1930.

Fig. 1b ist eine Reproduktion einer sehr langen Exponierung der MoK-Serie zweiter Ordnung (1,5 Stunden). Die kontinuierliche Schwärzung ist hier natürlich sehr stark. Mitten zwischen den α- und β-Gruppen ist eine scharfe „weiße" Linie (eigentlich eine Linie mit abgeschwächter Intensität) zu sehen. Diese Erscheinung wurde zuerst von Wagner[1]) gefunden und von Ewald[1]) erklärt. Für gewisse Einfallswinkel kommt es vor, daß gleichzeitig mehrere Systeme von Kristallebenen eine Strahlung gleicher Wellenlänge reflektieren. Dann tritt gerade diese Wellenlänge mit erniedrigter Intensität auf, und man bekommt eine „weiße" Linie. Da das Winkelgebiet, innerhalb dessen Reflexion eintrifft, von der Größenordnung von 2 Bogensekunden ist, so treten diese falschen Absorptionslinien sehr scharf hervor. Die Erscheinung ist auch von Berg[2]) und von Overn[3]) eingehend untersucht worden.

In Fig. 1b können weiter ein paar schwache Linien in der β-Gruppe wahrgenommen werden; sie sind früher nur bei sehr langen Exponierungen oder mit dem Ionisationsspektrometer bei sehr hohen Spannungen erhalten. Ihr deutliches Hervortreten in unserer $1^1/_2$stündigen Aufnahme spricht gut für die Verwendbarkeit der fokussierenden Methode zur Auffindung schwacher Linien.

Die photographische Schicht bewirkt in diesem Gebiet das Auftreten von sowohl der Ag- als auch der BrK-Kante. Bei Aufnahmen von Ag in zweiter Ordnung bekamen wir die BrK-Kante erster Ordnung, und bei Mo dritter Ordnung die BrK-Kante in zweiter Ordnung mit deutlich wahrnehmbarer Feinstruktur. Fig. 3a ist ein fünfmal vergrößertes Bild der letztgenannten Aufnahme und 3b eine Photometerkurve der Kante. Da die photographische Schicht selbst hier Absorber ist, tritt die größere Schwärzung an der kurzwelligen Seite der Kante auf. Die erste weiße Strukturlinie erscheint darum als eine schwarze usw. Dies ist besser in der Photometerkurve ersichtlich. Fig. 4 gibt die wegen der Körnerstörungen ausgeglichene Kurve und ist umgekehrt, damit die Intensitätskoordinate positiv gerichtet wird.

Da die äquivalente Spaltweite hier höchstens 0,002 mm beträgt, kann man darauf hoffen, die Kante ohne die bei Aufnahmen mit 0,05 bis 0,2 mm Spaltweite vorkommenden Abrundungen und Verwischungen zu erhalten. Wir sehen auch, daß die Kante sehr plötzlich abfällt. Der Abstand zwischen

[1]) H. Wagner, Phys. ZS. **21**, 632, 1920.
[2]) O. Berg, Naturwissenschaften **14**, 886, 1926; Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **7**, 23, 1926.
[3]) O. B. Overn, Phys. Rev. **18**, 350, 1921.

der Hauptkante und der ersten Sekundärkante ist nur 1,12 X-E. Stenman[1]), der mit einem sehr engen Spalt die BrK-Kante gemessen hat, gibt $\lambda = 918{,}09$ X-E. an. Die Sekundärkante hat dann $\lambda = 916{,}97$ X-E.

Wir haben auch einen Versuch gemacht, durch Aufnahmen sowohl des Emissions- als des Absorptionsspektrums von MoK auf dieselbe Platte

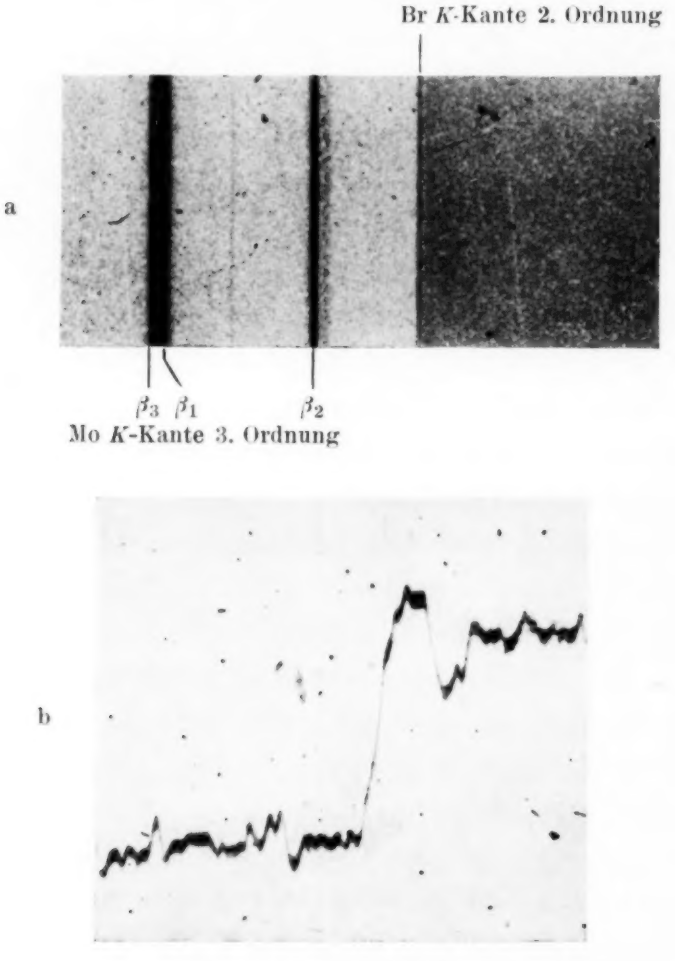


Fig. 3. a) Aufnahme von Br K-Kante (durch Eigenabsorption in der photographischen Schicht) 5 mal vergrößert; b) Photometerkurve derselben.

über die Lage der β_4-Linie relativ zur K-Kante zu entscheiden[2]). Als Strahler diente bei der Absorptionsaufnahme Silber, und das Emissionsspektrum wurde mit Mo als Metallpulver aufgenommen, das auf die Silberplatte eingerieben war, damit die beiden Aufnahmen mit identischen Brennflecken erhalten werden sollten. Die obere bzw. untere Hälfte der Platte wurde bei den beiden verschiedenen Expositionen abgeschirmt. Eine Reproduktion

[1]) J. Stenman, ZS. f. Phys. **48**, 349, 1928.

[2]) Siehe betreffs dieser Linie die folgende Veröffentlichung von E. Carlsson, ZS. f. Phys. **80**, 604, 1933.

des betreffenden Teiles der Platte ist in Fig. 5 gegeben. Aus dieser ist zu ersehen, daß sich der Fuß der β_4-Linie nicht bis zum Kantenabfall erstreckt, was stark gegen die Annahme spricht, daß β_4 vom Einfall von Fermielektronen in die K-Schale herrühre (siehe Carlsson, l. c.). — Deutlich ist,

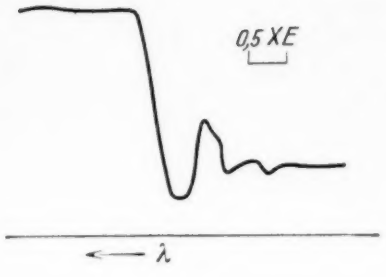


Fig. 4.

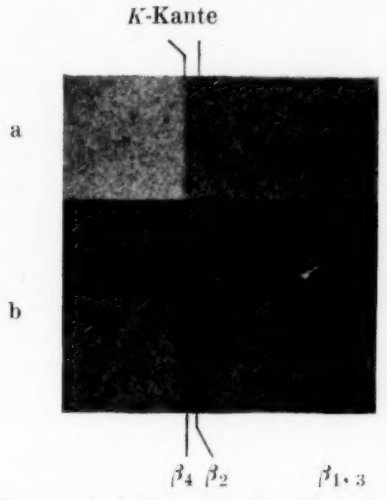


Fig. 5. Aufnahme von a) Absorptions- b) Emissionsspektrum Mo K. In a) Linien von Sekundärstrahlung aus dem Absorber.) 7 mal vergrößert.

daß solche Doppelaufnahmen nach dieser Methode brauchbar werden können, um über derartige Lagen zu entscheiden; doch muß bemerkt werden, daß die Sicherheit der Schlüsse durch photographische Effekte und möglicherweise andere Störungen bei den hier in Frage kommenden kleinen Abständen eingeschränkt sein dürfte.

Es sei uns hier gestattet, unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. M. Siegbahn, für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse unseren herzlichsten Dank zu sagen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Dezember 1932.

Schwache Linien der K-Spektra von 42 Mo und 47 Ag.

Von **Erik Carlsson** in Upsala.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1932.)

Durch Verwendung der Cauchoisschen Fokussierungsmethode sind in den K-Spektren von Mo und Ag die schwachen Linien $K\beta_4$ und $K\beta_5$ aufgenommen worden. Die Linie $K\beta_4$ ist in Analogie mit $K\beta_5$ und in Gegensatz zu der DuMond-Hoytschen Hypothese über Leitungselektron-Effekt als ein „verbotener" Übergang gedeutet worden.

Die in der letzten Zeit zur Verwendung gelangten Methoden, mittels gekrümmter Kristalle eine Fokussierung von Röntgenspektren herzustellen, machen wegen ihrer gegenüber den Plankristallmethoden erheblich erhöhten Intensitäten die schwachen Linien und Effekte im Röntgengebiet dem Studium leichter zugänglich. Bei einer Verwendung der Methode von Cauchois[1]), d. h. Transmission durch eine dünne, zylindrisch gekrümmte Kristallplatte, über deren bisherigen Ergebnisse Sandström und Verfasser[2]) gleichzeitig berichten, sind in sehr mäßig langen Zeiten photographische Spektra von MoK und AgK erhalten, die neben den gewöhnlichen Diagrammlinien zwei schwächere enthalten, deren Existenz hierdurch bestätigt ist und deren wahrscheinliche Deutung auch hat gegeben werden können.

Betreffs der Methode und der Anordnungen verweise ich auf die erwähnten Arbeiten. Es wurde ein Gipskristall von der Dicke 0,2 mm verwendet und zu einem Radius von 50 cm gebogen. Die Strahlungsquelle war ein Metallröntgenrohr des hier üblichen Typus, das mit 50 bis 55 kV und 10 bis 15 mA betrieben wurde. Über die benutzten Atomebenen des Kristalls, ihre nutzbare Zone usw. siehe Sandström und Carlsson[2]). Die Spektra wurden bis zur vierten Ordnung aufgenommen; die hier reproduzierten und gemessenen Aufnahmen stammen aus den zweiten und dritten Ordnungen. — Dank der kleinen Gitterkonstanten ist die Auflösung für den gewünschten Zweck genügend groß: die lineare Dispersion ist für MoK in zweiter Ordnung 5,7 X-E./mm und in dritter Ordnung 3,7 X-E./mm.

Um Auskunft über Expositionsdauern zu geben, die nötig sind, um die erwähnten sehr schwachen β-Linien deutlich und meßbar hervortreten

[1]) Y. Cauchois, Journ. de phys. et le Radium (7) **3**, 320, 1932.
[2]) A. Sandström u. E. Carlsson, ZS. f. Phys. **80**, 597, 1933 (vorstehend).

zu lassen, sei erwähnt, daß die Platten für Mo in zweiter Ordnung 1 bis 2 Stunden, in dritter Ordnung 3 bis 4 Stunden exponiert worden sind; das photographische Material waren hierbei Imperial-Eclipse-Platten.

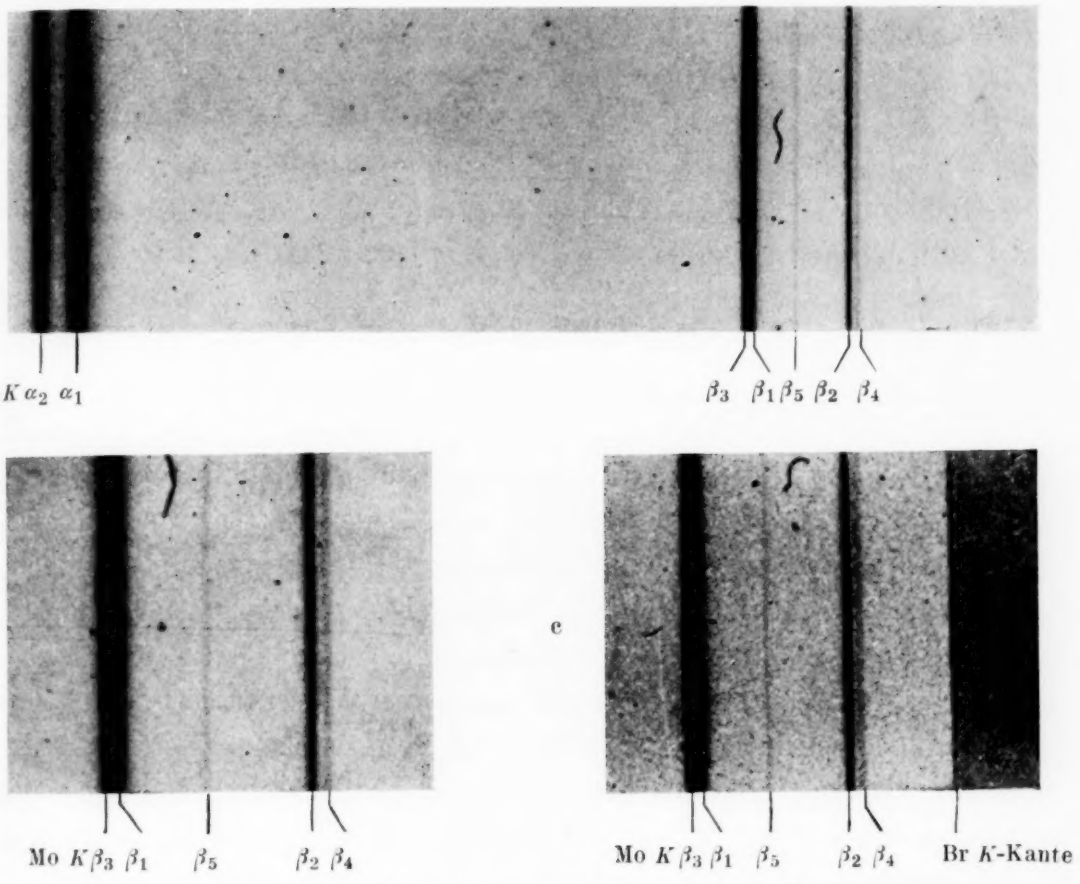


Fig. 1. Spektra von Mo K (α_1, α_2, $\beta_{1,3}$ und β_2 sehr stark überexponiert).
a) 2. Ordnung, 5fach vergrößert. b) 2. Ordnung, 10fach vergrößert. c) 3. Ordnung nebst der Br K-Kante in 2. Ordnung, 5fach vergrößert. a) und b) Platte 120, $1^1/_2$ Stunden. c) Platte 124, $3^1/_4$ Stunden.

Aus später zu erwähnenden Ursachen und Analogien sind die Linien als $K\beta_4$ und $K\beta_5$ zu bezeichnen. Fig. 1 gibt in fünf- und zehnmaliger Vergrößerung die Aufnahmen in dem β-Gebiet der Spektren wieder. — Bisher sind nur die Elemente 42 Mo und 47 Ag aufgenommen worden, das letztere nur auf wenigen Platten. Die vorliegende Veröffentlichung ist also als eine vorläufige Mitteilung zu betrachten.

Die Methode ist in der jetzigen Form als eine Absolutmethode wenig geeignet. Bei Verwertung der bisher gemachten Aufnahmen haben als Bezugslinien die in dem Tubusspektrographen präzisionsbestimmten Linien $K\beta_1$ und $K\beta_2$ desselben Elements gedient. Eine Berechnung zeigt, daß für die betrachteten Linien eine lineare Interpolation zwischen den Bezugs-

linien erlaubt ist; die zwei bei diesem Verfahren auftretenden Fehler: erstens, daß die Wellenlänge nach dem Braggschen Gesetz sinusartig von dem Glanzwinkel abhängt, und zweitens, daß die Spektra hier auf eine ebene Platte statt auf den Kreis projiziert sind, übersteigen nämlich die Meßfehler nicht. — Die Ausmessung der Platten ist im Projektionskomparator vorgenommen; die Einstellungen haben sich immer als auf einige Tausendstel Millimeter reproduzierbar erwiesen. Zwecks näherer Auskunft über die Linie β_4 sind ein paar Platten von Mo auch im registrierenden Mikrophotometer ausgewertet worden. Die erhaltenen Photometerkurven sind in Fig. 2 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß β_4 nicht ganz von der etwa siebenmal stärkeren β_2 getrennt ist, daß man aber in üblicher Weise die Linien graphisch sehr wohl scheiden kann. Das Maximum der schwächeren Linie ist in der Tat etwas weiter von der stärkeren entfernt, als es sich bei der direkten Schätzung darstellt; dies ist bei der Auswertung in Betracht gezogen. Tabelle 1 gibt die ermittelten Wellenlängenwerte.

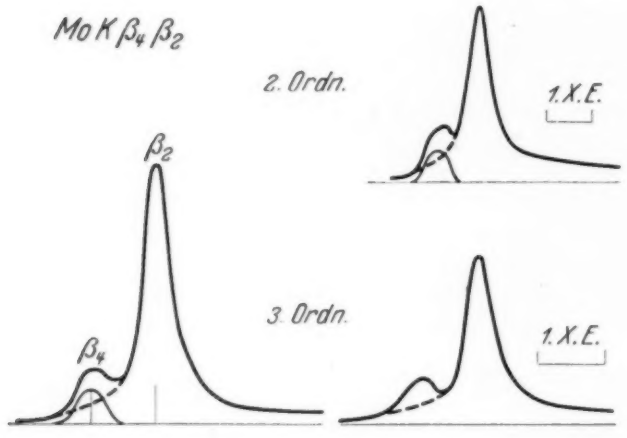


Fig. 2.

Tabelle 1. Wellenlängen von $K\beta_4$ und $K\beta_5$.

Bezugslinien: Mo $K\beta_1$ 630,978 X-E. Ag $K\beta_1$ 496,01 X-E.
Mo $K\beta_2$ 619,698 „ Ag $K\beta_2$ 486,03 „

Platte	Element	Ordnung	Wellenlänge in X-E. von	
			β_4	β_5
120	42 Mo	II	618,70	625,75
121		II	71	72
123		III	76	76
124		III	77	79
			618,73	625,75
130	47 Ag	II	—	492,00
131		II	484,86	492,00
			484,86	492,00

Die hier gemessenen, nach der obenerwähnten Methode leicht zugänglichen Linien sind teilweise schon vorher beobachtet worden.

β_5 ist bei Mo im vorigen Jahre von Duane[1]) bei seinen unten zu besprechenden, langzeitigen Aufnahmen erstmalig beobachtet; später hat sie Ross[2]) für die Elemente Mo, Rh, Pd und Ag mit dem Doppelkristallspektrometer und nach der Ionisationsmethode gemessen. — Es scheint außer Zweifel gestellt, daß wir es hier mit einem nach den klassischen Auswahlregeln „verbotenen" Übergang zu tun haben, nämlich $K - M_{\mathrm{IV,\,V}}$. Die Quantenzahl l ist bei diesem Übergang um 2 geändert worden. — Die Linie war früher bei niedrigeren Elementen bis 39 Y bekannt. Unterhalb 30 Zn ist die früher als β_2 bekannte Linie nach Idei[3]) als dieser Übergang zu deuten. Von 30 Zn bis 39 Y hat sie Beuthe[4]) beobachtet (von ihm als β_y bezeichnet). Interessant ist, daß sie noch bei 47 Ag vorkommt.

Die Linie β_4 scheint zuerst von Leide[5]) gesehen worden zu sein. Er hat sie nur als eine Ausbuchtung der photometrischen Kurve von Mo$K\beta_2$ und Pd$K\beta_2$ beobachtet. Der von Leide aus Photometerkurven ermittelte Wellenlängenwert ist der in Tabelle 2 erwähnte. Larsson[6]) hat bei seinen Präzisionsbestimmungen in MoK Andeutungen von dieser Linie gesehen, und Cauchois[7]) hat sie in diesem Jahre gemessen, gibt aber einen wahrscheinlich zu niedrigen Wellenlängenwert an. — Du Mond und Hoyt[8]) haben im letzten Jahre die Umgebung der Linie Mo$K\beta_2$ (von ihnen in verschiedener Nomenklatur γ genannt) mit dem Doppelkristallspektrometer und unter Verwendung von Kalkspat in der ersten Ordnung untersucht. Sie fanden dabei an der kurzwelligen Seite von β_2 eine Ausbuchtung, also die Leidesche Linie, nach ihrer Angabe aber eine neue Linie. Sie haben zu deren Erklärung die Hypothese aufgestellt, daß sie von Leitungselektronen, die auf das K-Niveau fallen, herrühre. Sie haben sogar aus der geschätzten Frequenzbreite die Anzahl der Leitungselektronen auf ein Mo-Atom berechnet. Duane[9]) hat dieselbe Gegend mit dem Braggspektrometer auch in erster Ordnung an Kalkspat untersucht und dabei zwecks Erhaltung großer linearer Dispersion mit einem Radius des Spektrometers von 4,72 m gearbeitet. Er hat 91 Stunden lang exponiert und an derselben Stelle etwas

[1]) W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 63, 1932.
[2]) P. A. Ross, Phys. Rev. **39**, 536, 1932.
[3]) S. Idei, Sc. Reports Tôhoku Imperial Univ. **19**, 641, 1930.
[4]) H. Beuthe, ZS. f. Phys. **60**, 603, 1930.
[5]) A. Leide, Experimentelle Untersuchungen über Röntgenspektra, K-Serie. Dissertation Lund 1925. (Auch in C. R. **180**, 1203, 1925 mitgeteilt, dort aber mit anderen Werten der Linien $K\beta_4$.)
[6]) A. Larsson, Phil. Mag. (7) **3**, 1136, 1927.
[7]) Y. Cauchois, C. R. **194**, 1479, 1932.
[8]) J. W. M. Du Mond u. A. Hoyt, Phys. Rev. **38**, 839, 1931.
[9]) W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 63, 1932.

gefunden, was er eine „Bande" nennt. Er schließt sich der Deutung der letztgenannten Verfasser an, hält es aber für möglich, daß diese „Bande" auch eine Linie vom Ursprung $K-O$ enthält.

Bei einer Vergleichung der Untersuchungen von Du Mond-Hoyt und Duane einerseits und der vorliegenden Aufnahmen andererseits stellt sich heraus, daß hier mit der größeren Winkeldispersion (in zweiter und dritter Ordnung 2,07- bzw. 3,24mal größer) die Trennung der Linien β_4 und β_2 vollständiger geworden ist. Die Halbwertsbreite, wie man sie aus den Photogrammen schätzt, ist für β_4 0,22 X-E., etwa 7 Volt entsprechend, also was man für eine Linie in dieser Gruppe erwarten kann.

Es scheint auch viel mehr wahrscheinlich, die Linie als den Übergang $K-N_{IV,\,V}$ aufzufassen, als den Du Mond-Hoytschen bisher unbekannten

Tabelle 2. Zusammenstellung der Wellenlängen- und Frequenzwerte der Linien $K\beta_4$ und $K\beta_5$.

Element	Verfasser	Wellenlängen von		$\frac{\nu}{R}$-Werte von			
		β_4	β_5	β_4	K-$N_{IV,\,V}$ $(K\alpha_1 + L\beta_2)$	β_5	K-M_V $(K\alpha_1 + L\alpha_1)$ K-M_{IV} $(K\alpha_1 + L\alpha_2)$
42 Mo	Leide	618,8					
	Larsson	nicht angegeben					
	Cauchois	618,17					
	Carlsson	618,73		1472,81	1473,01		
	Duane		nicht angegeben				
	Ross		625,66				
	Carlsson		625,75			1456,28	1456,33 1456,14
47 Ag	Carlsson	484,86		1879,45	1878,98		
	Ross		492,17				
	Carlsson		492,00			1852,18	1852,09 1851,66

Effekt als Erklärung anzunehmen. Die aus bekannten Frequenzabständen nach dieser Voraussetzung ermittelten ν/R-Werte sind in Tabelle 2 mit den experimentell erhaltenen verglichen. Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung ganz befriedigend.

Mit dieser Deutung der beiden Linien sind die in der K-Serie dieser Elemente denkbaren, in bezug auf die l-Quantenzahl anomalen Übergänge bekannt. — Die Linien β_4 und β_5 sowohl als auch β_2 sollten nach dem Schema Dublettstruktur haben; vielleicht kann dies experimentell wahrgenommen werden, wenn man nach dieser Methode unter Verwendung von größeren

Radien und eventuell noch geeigneteren Kristallen größere Auflösung erzielt.

Interessant ist eine Vergleichung der Intensitätskurven von Du Mond-Hoyt und Verfasser. Sie stimmen in der Halbwertsbreite der Linie β_2 fast ganz überein, und der unsymmetrische Verlauf der Kurve ist bei den Aufnahmen nach den beiden verschiedenen Methoden in derselben Gestalt vorhanden. β_2 mag also an der langwelligen Seite schwächere Linien überdecken, wie auch Ross[1]) angedeutet hat.

Man erkennt auch zwischen β_5 und β_1 Andeutungen von mehreren schwächeren Linien, worüber weitere Untersuchungen Aufschluß geben mögen.

Ich benutze die Gelegenheit, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor M. Siegbahn, für wertvolle Vorschläge und sein stets lebhaftes Interesse an meiner Arbeit ehrerbietig zu danken. Auch Herrn Fil. mag. A. Sandström bleibe ich für die Zusammenarbeit bei der Prüfung der Methode und bei den Besprechungen Dank schuldig.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Dezember 1932.

[1]) P. A. Ross, Phys. Rev. **39**. 748. 1932.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für Physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 22.)

Über die Einstellung der Richtungsquantelung. II[1]).

Von **R. Frisch** in Hamburg und **E. Segrè**[2]) in Rom, zurzeit in Hamburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1932.)

Im hiesigen Institut wurde in den letzten Jahren folgendes Problem bearbeitet, vgl. Teil I:

Schickt man einen Strahl von Kaliumatomen in ein inhomogenes Magnetfeld, so wird er in zwei Strahlen aufgespalten (Richtungsquantelung). Dann blendet man den einen der beiden Strahlen ab, so daß in dem übrigbleibenden Strahl alle Atome dieselbe Achsenrichtung haben (bzw. dieselbe Komponente des magnetischen Momentes in der Feldrichtung). Diesen Strahl schickt man in ein räumlich homogenes Magnetfeld, dessen Richtung sich mit der Zeit ändert (z. B. ein Drehfeld). Nachdem der Strahl dieses Drehfeld passiert hat, läuft er in ein zweites inhomogenes Feld, mit dessen Hilfe festgestellt wird, ob die Atome noch alle dieselbe Richtung haben, also nach derselben Seite abgelenkt werden, oder wie viele von den Atomen umgeklappt sind.

Maßgebend dafür ist das Verhältnis der Larmorperiode T_l der Atome zur Drehperiode T_f des Feldes. Ist T_f groß gegen T_l, d. h. führt das Atom viele Larmorpräzessionen aus während der Zeit, in der sich die Richtung des Feldes merklich ändert, so ist der Vorgang adiabatisch und es findet kein Umklappen statt. Wenn ein merklicher Teil der Atome umklappen soll, so müssen T_l und T_f von derselben Größenordnung sein.

Im allgemeinen ist unter den experimentell erreichbaren Bedingungen $T_f \gg T_l$, d. h. es ist der adiabatische Fall realisiert und man findet keine umgeklappten Atome. Um den nicht-adiabatischen Fall zu erreichen, muß man also die Larmorperiode T_l möglichst groß machen, d. h. bei möglichst schwachen Feldern arbeiten und T_f möglichst klein wählen.

Die experimentelle Realisierung des Drehfeldes erfolgte in der Weise, daß das Feld im Mittelraum zwar zeitlich konstant war, aber entlang der

---

[1]) T. E. Phipps u. O. Stern, ZS. f. Phys. **73**, 185, 1931. (Gleicher Titel, im folgenden als Teil I bezeichnet. Ein kurzer Auszug aus Teil I und II in Nature.

[2]) Fellow der Rockefeller Foundation.

Bahn des Atoms seine Richtung änderte; dadurch kam das Atom auf seinem Weg im Lauf der Zeit an Orte mit verschiedener Feldrichtung. Bei den ersten Versuchen[1]) wurde dieses Feld durch ein System von drei kleinen gegeneinander verdrehten Elektromagnetchen erzeugt, die sich im Innern eines Panzers aus drei konzentrischen Eisenhohlkugeln befanden als Schutz vor dem starken Streufeld der beiden inhomogenen Magnetfelder. Diese Anordnung ergibt einen der Theorie gut zugänglichen Fall, nämlich ein

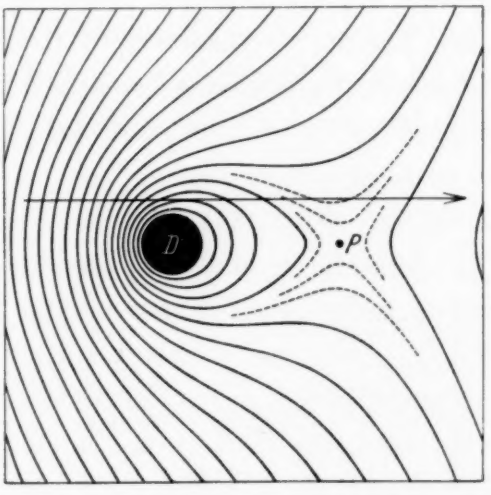


Fig. 1. Stromdurchflossener Draht im homogenen Magnetfeld: Verlauf der Kraftlinien. Der Pfeil deutet den hindurchgeschickten Molekularstrahl an.

Feld, das sich mit ziemlich gleichförmiger Winkelgeschwindigkeit und Stärke um 360° dreht. Dieser Fall, ein einfaches Drehfeld, ist von P. Güttinger[2]) berechnet worden; er findet für die Umklappwahrscheinlichkeit

$$W = \frac{(1/T_f)^2}{(g/T_l)^2 + (1/T_f)^2} \cdot \sin^2\left(\pi t \sqrt{(g/T_l)^2 + (1/T_f)^2}\right)$$

(t ist die Dauer der Einwirkung des Drehfeldes, im obigen Fall $= T_f$, da die Gesamtdrehung 360° beträgt; g ist der Landésche g-Faktor). Die Versuche mit dieser Anordnung ergaben keine reproduzierbaren Ergebnisse, wahrscheinlich infolge von Remanenzerscheinungen in den kleinen Magnetchen und in den Eisenkugeln. Leider konnte Phipps die Versuche nicht weiterführen, da er nach Amerika zurück mußte. Wir haben die Versuche

[1]) T. E. Phipps, u. O. Stern, ZS. f. Phys. **73**, 185, 1931.
[2]) P. Güttinger, ZS. f. Phys. **73**, 169, 1931.

fortgesetzt und zu einem gewissen Abschluß gebracht, worüber im folgenden berichtet werden soll.

In den vorliegenden Versuchen wurde das veränderliche Feld durch folgenden einfachen Kunstgriff erhalten: Im Innern des magnetischen Schutzes war senkrecht zu den Kraftlinien des Restfeldes und senkrecht zum Molekularstrahl in geringem Abstand von diesem ein Draht gespannt. Wurde Strom durch diesen Draht geschickt, so wurden die Kraftlinien des Restfeldes in der in Fig. 1 ersichtlichen Weise deformiert. Allerdings ändert bei dieser Anordnung das Feld entlang der Bahn eines Atoms ungleichförmig seine Richtung und Stärke, so daß die Güttingersche Formel nicht mehr anwendbar ist; doch hat glücklicherweise E. Majorana[1]) kürzlich einen Fall der Einstellung der Richtungsquantelung behandelt, der hier mit guter Annäherung realisiert ist.

Majorana betrachtet ein Atom, das in einem Feld in der Nähe eines Punktes vorbeiläuft, in dem die Feldstärke verschwindet. Ein solches Feld läßt sich bei passender Achsenwahl in erster Näherung darstellen durch $H_x = b \cdot z$, $H_y = 0$, $H_z = b \cdot x$ (Hyperbelfeld). Ein Atom, das auf der Geraden $y = 0$, $z = a$ mit konstanter Geschwindigkeit v läuft, befindet sich in einem Feld, dessen zeitlichen Verlauf man nach Majorana schreiben kann: $H_x = ab = A$, $H_y = D$, $H_z = vbt = C \cdot t$. Für die Wahrscheinlichkeit, daß das Atom umklappt, findet Majorana:

$$W = e^{-\frac{k\pi}{2}},$$

wobei

$$k = \frac{2\pi g \mu A^2}{h C}$$

(μ Bohrsches Magneton, h Wirkungsquantum). Nun laufen in unserem Falle die Atome an dem Punkt P vorbei (siehe Fig. 1), in dem tatsächlich das Feld in der betrachteten Weise verschwindet. Entwickelt man das Feld in der Umgebung von P, so findet man wie oben $H_x = b \cdot z$, $H_y = D$, $H_z = b \cdot x$, wobei $b = H_0^2/2i$ (H_0 Feld ohne Strom, i Strom im Draht), also

$$A = ab = \frac{aH_0^2}{2i}, \quad C = vb = \frac{vH_0^2}{2i},$$

somit (da $g = 2$)

$$K = \frac{2\pi\mu}{h} \cdot \frac{a^2 H_0^2}{iv}.$$

---

[1]) E. Majorana, Nuovo Cim. **9**, 43, 1932.

Z. B. für $a = 10^{-2}$ cm, $i = 0{,}05$ Amp. $= 5 \cdot 10^{-3}$ el. magn. E., $H_0 = 0{,}5$ Gauß und $v = 5 \cdot 10^4$ cm/sec (runde Zahlen, die den experimentellen Bedingungen ungefähr entsprechen) wird $k = 0{,}89$, $W = 0{,}25$; es sollten also 25% der Atome umklappen.

Daß wir hier nur Umklappvorgänge in der Nähe des Punktes P berücksichtigen, läßt sich so rechtfertigen: Die Feldrichtung dreht sich zwar in der Nähe des Drahtes D etwa ebenso rasch, wie in der Nähe des Punktes P; doch ist die Feldstärke in der Nähe des Drahtes wesentlich größer, so daß dort die Abweichung vom adiabatischen Fall und damit die Umklappwahrscheinlichkeit viel kleiner ist.

Experimentelles. Wir haben den alten Apparat von Phipps (Teil I) benutzt, mit einer Reihe von kleinen Verbesserungen. Der Selektorspalt wurde

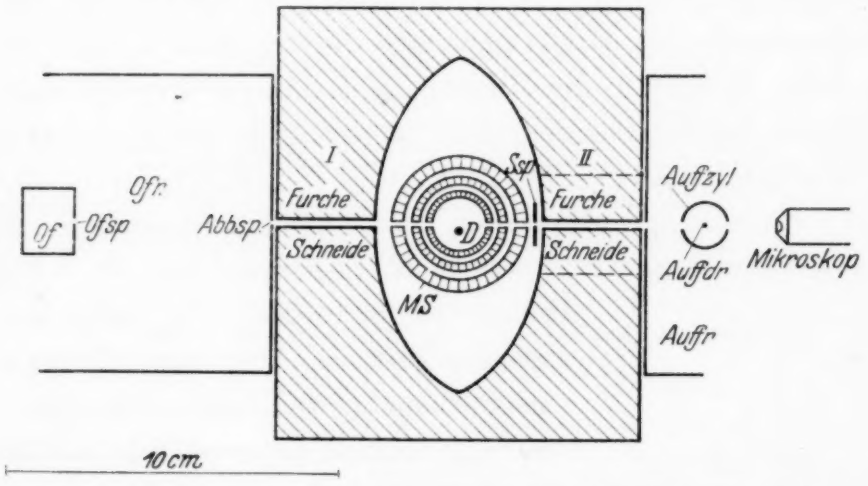


Fig. 2. *Of* Ofen; *Ofsp* Ofenspalt; *Ofr* Ofenraum: I., II. Erstes, zweites Magnetfeld; *Ssp* Selektorspalt; *MS* Magnetischer Schutz; *D* Draht zur Erzeugung des Zusatzfeldes; *Auffzyl* Auffängerzylinder; *Auffdr* Auffängerdraht; *Auffr* Auffängerraum.

versetzt, so daß er jetzt unmittelbar vor dem zweiten Feld (Analysatorfeld) steht, wodurch die Ausblendung schärfer wurde. (Früher befand er sich zwischen dem ersten Feld und dem Mittelraum.) Ein Querspalt am zweiten Feld beschränkte die Höhe des hindurchtretenden Strahles und eliminierte die sehr lästigen Feldstörungen in der Nähe der Kanten der Polschuhfurche. Die Lage des Auffängerdrahtes (ein gelbglühender Wolframdraht) wurde in einem mit dem Apparat starr verbundenen Ablesemikroskop mit Okularskale direkt abgelesen, was sich als zuverlässiger erwies als die frühere Zeigerablesung. Es wurden Strahlen aus Kalium statt Natrium verwendet, was die Sensibilisierung des W-Drahtes mit einer Sauerstoffschicht überflüssig machte. Der Auffängerstrom wurde mit einem Elektrometer in Kompensationsschaltung gemessen (größere Empfindlichkeit und raschere Einstellung als Galvanometer). Fig. 2 gibt einen Überblick über die An-

ordnung. Die Spalte waren alle etwa 0,1 mm breit; die Ablenkung der Atome durch eines der beiden inhomogenen Magnetfelder betrug etwa 10^{-2} im Bogenmaß. Die wesentliche Änderung bezüglich der Realisierung des Drehfeldes wurde schon im vorigen Abschnitt besprochen.

Besondere Aufmerksamkeit erforderte die magnetische Abschirmung des Mittelraumes. Ohne Panzerung herrscht dort ein Feld von etwa 4000 Gauß. Durch den Einbau der drei Eisenhohlkugeln wird es auf weniger als ein Gauß herabgedrückt. Das Feld wurde mit einer kleinen ballistischen Spule gemessen, die um eine Achse parallel zum Strahl drehbar war; eine etwaige Feldkomponente in Richtung des Strahles konnte also nicht gemessen werden. Von den beiden anderen Feldkomponenten war die vertikale manchmal nicht viel kleiner als die horizontale, d. h. das Feld stand schief: das ist offenbar die Erklärung dafür, daß auch ohne Strom im Draht manchmal umgeklappte Atome gefunden wurden, da sich dann die Feldrichtung beim Eintritt in die Kugeln dreht. Die Feldverhältnisse waren natürlich stark von der magnetischen Vorgeschichte abhängig und ziemlich schlecht reproduzierbar.

Eine Verbesserung wurde erzielt, als die innerste Eisenkugel durch eine solche aus Permenorm (hochpermeable Legierung von W. C Heraeus, Hanau) ersetzt wurde, die außerdem etwas dickwandiger war. Sie war allerdings nicht vorschriftsmäßig thermisch behandelt, so daß die hohe Anfangspermeabilität des Materials nicht ausgenutzt wurde. Immerhin war es nunmehr möglich, das Feld hinreichend herabzudrücken, ohne daß es allzu schief wurde, d. h. ohne daß spontan umgeklappte Atome auftraten ($H_{\text{hor.}}/H_{\text{vert.}}$ von der Größenordnung 10).

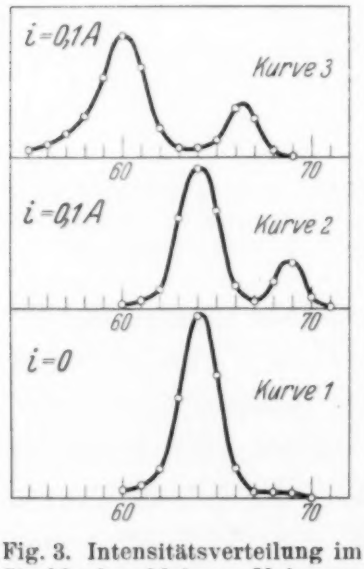


Fig. 3. Intensitätsverteilung im Strahl; das kleinere Maixmum in Kurve 2 und 3 rührt von umgeklappten Atomen her; i = Strom im Draht D.

Ergebnisse. Kurve 1 (Fig. 3) zeigt die Intensitätsverteilung im Strahl, der die beiden inhomogenen Felder und den Mittelraum durchlaufen hat; Ordinate ist der Auffängerstrom (proportional der Zahl der auf den Wolframdraht auftreffenden Atome), Abszisse die Auffängerstellung. Wurde nun durch den Draht D im Mittelraum ein Strom von 0,1 Amp. geschickt, so erhielt man eine Intensitätsverteilung, die durch Kurve 2 wiedergegeben ist. Das neue Maximum bei Teilstrich 69 rührt von umgeklappten Atomen her, das alte

Maximum ist entsprechend schwächer geworden. Der Abstand der beiden Maxima ist, wie zu erwarten, das Doppelte der (gemessenen und berechneten) Ablenkung durch das zweite Feld; verschiebt man den Selektorspalt, so daß langsamere, stärker ablenkbare Atome ausgesondert werden, so wird auch der Abstand der beiden Maxima entsprechend größer (siehe Kurve 3).

Die Umklappwahrscheinlichkeit als Funktion der Stromstärke im Draht D ist in Fig. 4a aufgetragen. Die prozentuelle Zahl der umgeklappten Atome wurde doppelt bestimmt, erstens aus der Verminderung der Zahl der

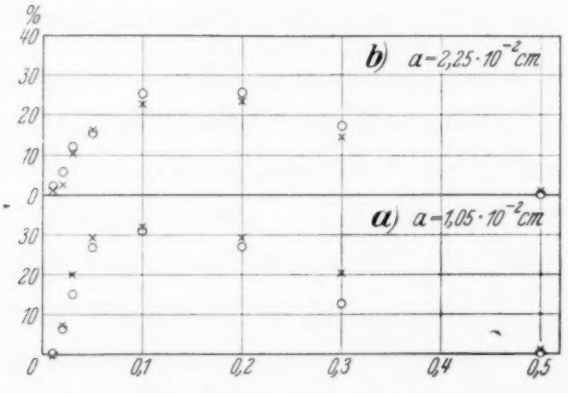


Fig. 4. Umklappwahrscheinlichkeit in Proz. als Funktion der Stromstärke (in Amp.) im Draht D; a = Abstand des Molekularstrahles vom Draht D.

nichtumgeklappten (×), zweitens aus der Zahl der umgeklappten Atome (○). Nach der Majoranaschen Formel müßte die Umklappwahrscheinlichkeit mit wachsendem Strom dauernd zunehmen und dem Wert Eins zustreben. In Wirklichkeit haben wir nie mehr als etwa 35% umgeklappte Atome beobachtet; bei weiterer Erhöhung der Stromstärke nahm die Zahl der umgeklappten wieder ab. Das rührt offenbar daher, daß die Voraussetzungen der Majoranaschen Rechnung nicht ganz erfüllt waren. Vor allem war die Vertikalkomponente des Feldes nicht, wie dort vorausgesetzt, gleich Null, so daß also das Feld im Punkte P nicht verschwand. Das muß nach Majorana (freundliche persönliche Mitteilung) den Verlauf in der tatsächlich gefundenen Weise beeinflussen. Außerdem rückt bei höheren Strömen der Punkt P immer näher an die Wand der Kugel, so daß auch dadurch Störungen entstehen konnten.

Dagegen entspricht bei kleinen Strömen, wo alle diese Störungen zurücktreten, der gefundene Verlauf durchaus der Theorie. Die Zahl der umgeklappten Atome steigt mit zunehmendem Strome erst langsam, dann rascher, wie es die exponentielle Gestalt der theoretischen Formel verlangt.

Bei Vergrößerung des Abstandes a zwischen dem Strahl und dem Draht D sank, wie zu erwarten, die Zahl der umgeklappten, was man beim Vergleich der beiden Fig. 4a und 4b deutlich sehen kann. Auch die Abhängigkeit von v, der Geschwindigkeit der Strahlatome, konnte dem Sinne nach sichergestellt werden.

Auch zahlenmäßig besteht Übereinstimmung; z. B. ergibt sich für den Drahtstrom $i = 0{,}03$ Amp., das Restfeld $H_0 = 0{,}42$ Gauß, a (Abstand des Strahles vom Draht) $= 1 \cdot 10^{-2}$ cm, $v = 8 \cdot 10^4$ cm/sec (wahrscheinlichste Geschwindigkeit der K-Atome) aus der Formel, daß 37% umgeklappte Atome zu erwarten sind; gefunden wurden 18%. Mehr als diese Übereinstimmung der Größenordnung ist nicht zu erwarten.

Zusammenfassend kann man sagen, daß diese Versuche das Umklappen von Atomen durch nichtadiabatische Felddrehung nachgewiesen haben und daß der Effekt innerhalb der Versuchsgenauigkeit in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden wurde.

Gaseinfluß. In der Arbeit von Phipps und Stern wurden einige theoretische Überlegungen gemacht, wonach durch ein Störgas schon bei sehr kleinen Drucken Umklappen von Atomen bewirkt werden sollte. Von theoretischer Seite (Fermi, freundliche persönliche Mitteilung) wurde darauf hingewiesen, daß bei Atomen ohne Bahnmoment (wie z. B. das K-Atom) Umklappen wesentlich nur durch einen Austausch zwischen einem Elektron des Strahlatoms und einem Elektron entgegengesetzter Spinrichtung eines Störatoms erfolgen könnte; dieser Effekt kann aber nur einen merklichen Betrag erreichen, wenn die Atome einander ziemlich nahe kommen (einige Ångström, Größenordnung Stoßradius) und müßte vor allen Dingen feldunabhängig sein. Wir haben deshalb versucht, bei hohen Feldstärken (4000 Gauß) ein derartiges Umklappen zu finden, wobei als Störgase Luft, Hg und Na-Dampf benutzt wurden. Es ist uns in keinem Falle gelungen, einen merklichen Effekt nachzuweisen, obwohl wir bis zu so hohen Drucken gingen, daß der Strahl beträchtlich geschwächt wurde. Die Versuche sollen bei schwachen Feldern unter Variation des Strahlgases und des Störgases fortgeführt werden.

Herrn Prof. O. Stern möchten wir für sein dauerndes Interesse an der Arbeit unseren Dank aussprechen.

Die Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4.

Von **J. Weiler** in Freiburg i. Br.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1932.)

Es werden die Ergebnisse einer Untersuchung der Streufrequenzen der polymer homologen Kieselsäureester mitgeteilt. Diese zeigen vier zum Teil mit wachsendem Polymerisationsgrad veränderliche Frequenzen, die der tetraedrischen Baugruppe SiO_4 in diesen Substanzen zugeordnet werden. Die gefundenen Gesetzmäßigkeiten dieser vier Schwingungen ermöglichen es, folgende vier Grundfrequenzen: $\nu_1 = 1170$—$1208\ cm^{-1}$ (8,54—8,28 μ); $\nu_2 = 1062$—$1086\ cm^{-1}$ (9,42—9,21 μ); $\nu_3 = 800\ cm^{-1}$ (12,5 μ) und $\nu_4 = 502\ cm^{-1}$ (19,92 μ) der Gruppe SiO_4 im kristallinen Quarz festzulegen, unter deren Zuhilfenahme das gesamte ultrarote Spektrum des kristallinen Quarzes in ein Schema von Kombinationsfrequenzen eingeordnet werden kann.

Einleitung und Problemstellung. Von den Eigenschwingungen eines Kristalls sind zwei Gruppen, sowohl bezüglich ihrer Lage im Spektrum, wie durch ihre Entstehungsart deutlich zu unterscheiden. Die im langwelligen Ultrarot beobachteten Eigenfrequenzen sind Schwingungen der Atome verschiedener Basisgruppen, also Schwingungen der Kristallgitter gegeneinander zuzuordnen. Man bezeichnet sie als „*äußere*" oder „*Gitter*"frequenzen Die im kurzwelligeren Ultrarot auffindbaren Frequenzen, gehören „*inneren*" Schwingungen *einer* Atomgruppe an (wie z. B. CO_3, NO_3, SO_4 usw.), die *eine* Basisgruppe im Gitter bilden. Die ersteren haben als charakteristisch für die Gitterstruktur zu gelten, während die letzteren nahezu unabhängig von dieser sind und auch in den Schmelzen und Lösungen der Salze mit nahezu unveränderten Frequenzwerten angetroffen werden.

Die zahlreichen Untersuchungen im Ultrarot[1]) während des letzten Jahrzehnts, ergänzt durch Ramanuntersuchungen[2]) der letzten Jahre, haben unsere Kenntnisse über die ultraroten Eigenschwingungen charakteristischer Atomgruppen weitgehend gefördert. Besonders erfolgreich waren die Untersuchungen an den Carbonaten und Nitraten. Es gelang Cl. Schaefer und seinen Mitarbeitern, die für die XO_3-Gruppe charakteristischen vier inneren Schwingungen zu bestimmen und das gesamte ultrarote Spektrum [z. B. im Kalkspat[1])] in ein Schema von Kombinationsschwingungen dieser vier Grundfrequenzen einzuordnen.

[1]) Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. Berlin, Springer, 1930.

[2]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin, Springer, 1931.

Indessen sind die Eigenschwingungen der Gruppe XO_4 weniger vollständig bekannt. Auch ist eine zweifelsfreie Ordnung in Kombinationsbanden bisher nicht erreicht. Dies ist zum Teil auf technische, zum Teil aber auch auf bisher ungelöste prinzipielle Schwierigkeiten zurückzuführen. Immerhin weisen sämtliche Kristalle mit der Atomgruppe XO_4 vier charakteristische Schwingungen auf, die auf Grund der Tetraedersymmetrie der Atomgruppe zu erwarten sind.

Ähnliche Schwierigkeiten machten bis heute die Deutung des komplizierten Spektrums des Quarzes und der Silikate unmöglich. Auch ist eine Unterscheidung in „äußere" und „innere" Schwingungen bis jetzt nicht möglich, weil eine Untersuchung im gelösten oder flüssigen Zustand auf technisch unüberwindliche Hindernisse stößt. Zur Deutung der inneren Schwingungen der Gruppe SiO_4 kommt eine weitere Schwierigkeit hinzu, die mit dem Bindungscharakter des kristallinen Quarzes und der Silikate aufs engste zusammenhängt. Darauf wollen wir zunächst unser Augenmerk richten.

Die Struktur des kristallinen Quarzes und der Kieselsäureester. In der Tat nehmen unter den Kristallen mit der Atomgruppe XO_4 diejenigen mit der Gruppe SiO_4 insofern eine besondere Stellung ein, als in diesen die Gruppe SiO_4, außer in den Orthosilikaten, nicht als isoliertes Ion eingebaut ist, sondern verschiedene Baugruppen durch Hauptvalenzen miteinander verknüpft sind. Je nachdem, ob die mit den Ecken aneinanderstoßenden SiO_4-Tetraeder zwei, drei oder alle vier O-Atome gemeinsam haben, kann das Mengenverhältnis Sauerstoff : Silicium zwischen 3 und 2 variieren. In allen drei Modifikationen des kristallinen Quarzes (α-Quarz, β-Quarz und Cristobalit) ist nach der Strukturanalyse von W. L. Bragg[1]) und seinen Mitarbeitern[2]) ein Si-Atom nahezu tetraedrisch von vier O-Atomen umgeben, von denen jedes die Bindung mit weiteren Si-Atomen durch chemische Hauptvalenzgitterkräfte vermittelt. Auf diese Weise entsteht ein „dreidimensionales Makromolekül"[3]), dem die stöchiometrische Zusammensetzung SiO_2 zukommt.

Die gleiche Verknüpfung verschiedener SiO_4-Tetraeder durch Hauptvalenzen liegt in der homologen Reihe der polymeren Kieselsäureester vor[3]). Die Strukturuntersuchung des monomeren Kieselsäuremethylesters[4])

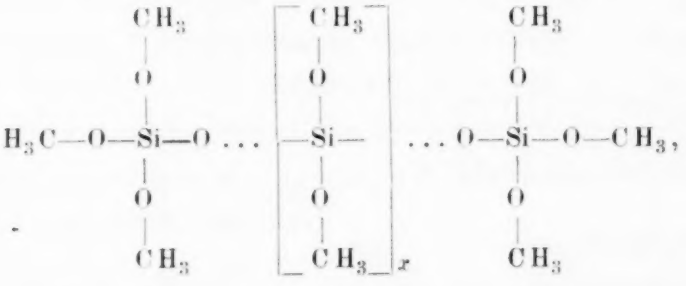
[1]) W. L. Bragg, R. E. Gibbs, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 405, 1925.

[2]) R. E. Gibbs, ebenda **110**, 443, 1926; R. W. G. Wyckoff, ZS. f. Krist. **62**, 189, 1925.

[3]) H. Staudinger, Chem. Ber. **59**, 3028, 1926; Ann. d. Chem. **473**, 272, 1929.

[4]) W. Eulitz, ZS. f. Krist. **80**, 208, 1931.

$[SiO_4 \cdot (CH_3)_4]$ ergab, daß die in dieser Substanz isoliert auftretende SiO_4-Gruppe, deren restliche Valenzen durch Methylgruppen abgesättigt sind, dieselben Symmetrie- und Größenverhältnisse aufweist wie im kristallinen Quarz. Somit schien bei der Untersuchung dieses Körpers die Möglichkeit gegeben, einerseits die inneren Schwingungen der Gruppe SiO_4 zu beobachten, und andererseits da er bei Zimmertemperatur eine Flüssigkeit darstellt, die für die Kristallstruktur im kristallinen Quarz typischen Gitterfrequenzen von den ersteren zu unterscheiden. Die Existenz einer polymer homologen Reihe[1]), deren Gliedern folgende Konstitution zukommt:



gab zudem die Möglichkeit, eine Untersuchung über die wahrscheinlich zu erwartenden Einflüsse des Polymerisationsgrades auf die inneren Schwingungen der Baugruppe SiO_4 anzustellen[2]).

Die Ramanspektren der polymerhomologen Kieselsäureester. Zur Lösung der gestellten Probleme wurden die Ramanspektren einiger einfacher polymerer Kieselsäuremethylester vom Polymerisationsgrad 1, 2, 3 und 10 untersucht. Da an anderer Stelle[3]) im Zusammenhang mit rein chemischen Fragen eine ausführliche Beschreibung der Versuche gegeben wird, sollen hier nur die wesentlichen Ergebnisse, die zum Verständnis der Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4 in den Polykieselsäureestern, nötig sind, zusammenfassend dargestellt werden.

---

[1]) E. Konrad, O. Bächle u. R. Signer, Ann. d. Chem. **473**, 276, 1929.

[2]) Zum Verständnis der Eigenschwingungen der Metasilikate (SiO_3) ist es von Wichtigkeit zu beachten, daß in diesen die gleichen Grundbaugruppen SiO_4 vorhanden sind. Der einzige Unterschied besteht darin, daß zwei Sauerstoffe durch Kationen heteropolar gebunden sind. Dagegen vermitteln die zwei übrigen Sauerstoffe der tetraedrischen Grundbaugruppe die Bindung mit weiteren Si-Atomen zu —O—Si—O—-Ketten wie im kristallinen Quarz. [Siehe z. B. W. L. Bragg, Trans. Faraday Soc. **25**, 308, 1929, Kristallstruktur von Diopsid $CaMg(SiO_3)_2$; und die zusammenfassenden Berichte von E. Schiebold, Kristallstruktur der Silikate. Ergebn. d. ex. Naturw. **11**, 352. Berlin, Springer, 1932 und W. L. Bragg, The structure of silicates. Leipzig, Akad. Verl. G. m. b. H. 1930.] Über ultrarote Eigenschwingungen von Metasilikaten siehe bei Cl. Schaefer u. M. Schubert, ZS. f. techn. Phys. **3**, 201, 1922.

[3]) R. Signer u. J. Weiler, Helv. chim. act. Erscheint demnächst.

In Fig. 1 sind die in den polymeren Kieselsäureestern beobachteten vier Frequenzen, die der Gruppe SiO_4 zuzuordnen sind, als Funktion des Polymerisationsgrades eingetragen. Die zu Fig. 1 gehörigen Zahlenwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Man erkennt deutlich, daß zwei Frequenzen sich als unabhängig vom Polymerisationsgrad erweisen, während zwei einen Gang nach kleineren Werten mit wachsender Größe des Moleküls aufweisen. Besonders deutlich zeigt sich diese Verschiebung bei der niedrigsten Frequenz, die im monomeren Ester bei 642 cm^{-1}, im dekameren bei 518 cm^{-1} beobachtet wird. Der stetige Verlauf der Kurven ermöglicht

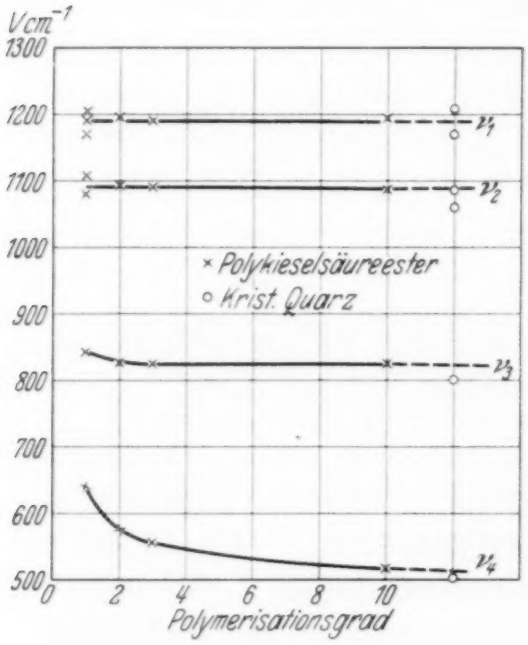


Fig. 1.

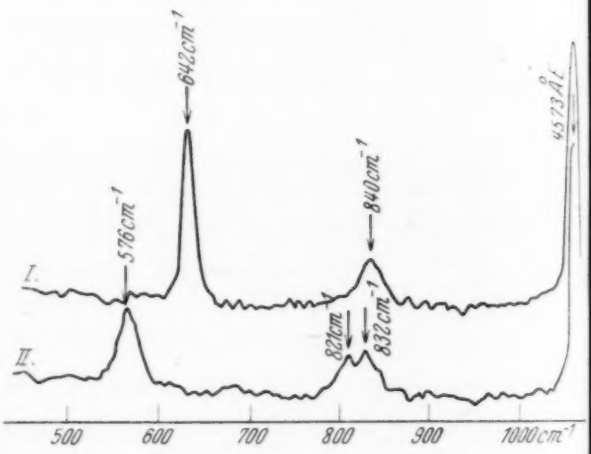


Fig. 2.

es, sie nach größeren Werten des Polymerisationsgrades zu extrapolieren. Man entnimmt aus Fig. 1, daß die letztere einem endlichen Grenzwert von etwa 500 cm^{-1} zustrebt.

Zur Charakterisierung der einzelnen Frequenzen ist noch folgendes hinzuzufügen. Die beiden Ramanlinien bei etwa 1200 cm^{-1} (ν_1) und etwa 1100 cm^{-1} (ν_2) sind sehr schwach und diffus. ν_2 ist etwas intensiver als ν_1. Eine Untersuchung mit größerer Dispersion ergibt für beide zwei bis drei nicht deutlich voneinander unterscheidbare Maxima. Ihre Intensität ist in allen Streuspektren die gleiche. Die Streufrequenz von etwa 800 cm^{-1} (ν_3) ist schärfer und wird ebenfalls mit gleichbleibender Intensität in allen untersuchten Substanzen beobachtet. Ihre Halbwertsbreite wurde photometrisch zu etwa 40 cm^{-1} bestimmt. Die mit dem Polymerisationsgrad besonders stark veränderliche Frequenz bei etwa 600 cm^{-1} (ν_4) ist im monomeren Ester sehr scharf (Halbwertsbreite 15 cm^{-1}) und intensiv. Die

dieser entsprechende Streufrequenz in den höherpolymeren Estern ist weniger intensiv und scharf. In Fig. 2 sind die Photometerkurven der Frequenzen ν_3 und ν_4 für den monomeren (I.) und dimeren (II.) Ester wiedergegeben. Man erkennt deutlich die Verschiebung nach kleineren Frequenzwerten beim Übergang zum höherpolymeren Ester. Während die Intensität der Frequenz ν_3 in beiden Estern unverändert bleibt, ist die Intensität der Linie 576 cm^{-1} (ν_4) des dimeren Esters deutlich schwächer im Verhältnis zur Linie 642 cm^{-1} (ν_4) im monomeren Ester. Ihre Halbwertsbreite steigt von etwa 15 cm^{-1} im monomeren zu etwa 30 cm^{-1} im dimeren Ester. Auf die im letzteren beobachtete Aufspaltung soll noch später eingegangen werden. Die Intensität von ν_4 nimmt in den höherpolymeren Estern weiter ab (vgl. Tabelle 1). Im dekameren Ester ist ihre Intensität geringer als die der Ramanlinie 825 cm^{-1} (ν_3). Eine Untersuchung des Polarisationsgrades ergab, daß im monomeren Ester die Linien ν_1, ν_2 und ν_3 vollständig depolarisiert sind, während ν_1 sehr gut polarisiert ist.

Tabelle 1. Die Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4 in polymeren Kieselsäureestern.

Polymerisationsgrad	ν_1	Int.	ν_2	Int.	ν_3	Int.	ν_4	Int.
Monomerer Ester	1205							
$SiO_4 \cdot (CH_3)_4$	1192	0 d	1110	1 d	842	2	642	4 s
	1170		1080	1 d				
Dimerer Ester	1195	0 d	1092	1 d	827	2	576	3 s
$Si_2O_7 \cdot (CH_3)_6$								
Trimerer Ester	1190	0 d	1090	1 d	825	2	556	2
$Si_3O_{10} \cdot (CH_3)_8$								
Dekamerer Ester	1194	0 d	1086	1 d	825	2	518	1
$Si_{10}O_{30} \cdot (CH_3)_{22}$								

Wenn man nicht annehmen will, daß durch Auswahlregeln oder Entartung eine große Zahl der für so komplizierte Moleküle möglichen Frequenzen ausfällt bzw. zusammenfällt, so ist nur die Folgerung möglich, die beobachteten vier Frequenzen „inneren" Schwingungen der Baugruppe SiO_4 in diesen Substanzen zuzuschreiben. Die Zahl der beobachteten Frequenzen[1]) und ihr Polarisationsgrad[2]) stimmt mit der Annahme einer Tetraederstruktur gut überein. Der charakteristische Unterschied der „inneren" Schwingungen der Gruppe SiO_4 zu denen anderer Atomgruppen wie CO_3, NO_3, SO_4 usw. besteht darin, daß sich letztere als weitgehend

[1]) D. M. Dennison, Phil. Mag. (7) **1**, 195, 1926.
[2]) G. Placzek, ZS. f. Phys. **70**, 84, 1931.

unabhängig vom begleitenden Kation[1]) und sogar vom Aggregatzustand[2]) erweisen, während von den ersteren besonders *eine* (ν_4) äußerst empfindlich gegen strukturelle Veränderungen in ihrer Nachbarschaft ist. Aus dem geringen Depolarisationsgrad der Ramanfrequenz ν_4 im monomeren Ester folgt eindeutig, daß sie der einfachen inaktiven Schwingung zuzuordnen ist, bei welcher das Si-Atom in Ruhe bleibt und die O-Atome in Richtung der Tetraedervalenzen des Si-Atoms pulsieren. Bei der Annahme einer Pulsation für die Frequenz ν_4 auch in den höherpolymeren Verbindungen, läßt sich der Gang der Frequenzwerte und Intensitäten leicht daraus erklären, daß nur bei dieser Schwingung die O-Atome am tiefsten in benachbarte SiO_4-Tetraeder, mit denen sie je ein O-Atom gemeinsam haben, eindringen. Das Hinzufügen weiterer Baugruppen hat demnach eine starke Veränderung des für die Schwingung der O-Atome maßgebenden innermolekularen Kraftfeldes zur Folge. Während im monomeren Ester, welcher eine isolierte SiO_4-Gruppe besitzt, die große Intensität von $\nu_4 = 642\,cm^{-1}$ darauf schließen läßt, daß die Polarisierbarkeit (α) bei der Schwingung der O-Atome (q Verrückung aus der Ruhelage) stetig anwächst, also $\partial\alpha/\partial q \neq 0$ ist, ist nach der Placzekschen Theorie die abnehmende Intensität von ν_4 in den höherpolymeren Estern ein Anzeichen dafür, daß sich die Polarisierbarkeit für die Gleichgewichtslage der O-Atome einem Extremwert nähert, so daß $\partial\alpha/\partial q$ gegen Null konvergiert. Die entsprechende Ramanlinie, deren Auftreten an einen endlichen Wert von $\partial\alpha/\partial q$ geknüpft ist, wird gleichfalls schwächer werden müssen[3]).

Die Frequenz (ν_3) bei etwa $800\,cm^{-1}$, die der zweifach entarteten Tetraederschwingung zuzuordnen ist, ist von Nachbarbaugruppen weniger beeinflußbar, was sich aus der Schwingungsform (die O-Atome bewegen sich in Ellipsenbahnen im gleichen Abstand vom Si-Atom) erklärt.

[1]) Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum (Berlin, Springer, 1930); Cl. Schaefer, F. Matossi, H Aderhold, ZS. f. Phys. **65**. 289, 1930.

[2]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **5**. 196, 1930; N. Embyrikos, ZS. f. Phys. **65**. 266, 1930; P. Grassmann, ebenda **77**, 616, 1932. Eine gewisse Analogie zu den Messungen von W. Gerlach und seinen Mitarbeitern besteht darin, daß die bei den Nitraten und Sulfaten festgestellten Frequenzänderungen, die aber wesentlich geringer als die hier beobachteten sind, ebenfalls für die inaktive Schwingung am größten sind.

[3]) Im kristallinen Quarz (α- und β-Quarz) liegt dieser Grenzfall nicht vor, da ein O-Atom nicht diametral zwischen zwei Si-Atomen liegt. Tatsächlich wird im Ramanspektrum des kristallinen Quarzes eine schwache Linie bei $502\,cm^{-1}$ beobachtet, die dieser Schwingung zuzuordnen ist. Die diametrale Anordnung der Si- und O-Atome im Cristobalit würde dagegen diesen Fall verwirklichen, so daß die angeführte Überlegung die Voraussage eines Fehlens dieser Ramanlinie für diesen Kristall ermöglicht.

Die beobachteten Aufspaltungen von ν_1 und ν_2 ermöglichen die Zuordnung zu den je dreifach entarteten aktiven Schwingungen eines Tetraedermoleküls, deren Schwingungsformen nicht näher zu beschreiben sind.

Eine quantitative Berechnung der Frequenzen mit Hilfe der von Cl. Schaefer[1]) erweiterten Dennisonschen Formeln ist bei weitester Variation der Molekülkonstanten nicht möglich. Das Versagen ist auf die in der Gruppe SiO_4 besonders gearteten Bindungsverhältnisse zurückzuführen[2]), die durch das Zentralkraftsystem, das dem Dennisonschen Potentialansatz zugrunde liegt, nicht exakt genug beschrieben werden können. Zudem kommen in den untersuchten Substanzen nie isolierte SiO_4-Gruppen zur Untersuchung, was, wie die Versuche zeigen, von wesentlichem Einfluß auf die inneren Schwingungen der SiO_4-Gruppe ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich bei der Untersuchung der „inneren" Schwingungen der Gruppe SiO_4 in polymeren Kieselsäureestern herausgestellt hat, daß von diesen besonders die inaktive Schwingung eine starke Abhängigkeit von ihrer näheren und weiteren Umgebung aufweist, was mit den speziellen chemischen Bindungsverhältnissen in Einklang steht.

Die Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4 *im kristallinen Quarz.* Die beschriebenen Gesetzmäßigkeiten für die inneren Schwingungen der Gruppe SiO_4 in der homologen Reihe der polymeren Kieselsäureester ermöglichen es, die Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4 im kristallinen Quarz, der ein hochpolymeres, dreidimensionales Molekül darstellt, zu bestimmen.

Übereinstimmend mit den mitgeteilten Messungen wird im kristallinen und amorphen Quarz ein intensives Absorptions-[3]) und Reflexionsmaximum[4]) bei etwa 1200 und 1100 cm^{-1} beobachtet. Dementsprechend sind diese den Eigenschwingungen ν_1 und ν_2 zuzuordnen. Sie sind im Ultrarotspektrum äußerst intensiv, während sie im Ramanspektrum[5]) des kristallinen Quarzes ebenfalls wie in den Kieselsäureestern nur als schwache Linien beobachtet werden. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der Zuordnung zu den aktiven Frequenzen ν_1 und ν_2. Man könnte versuchen, beide Frequenzen nur *einer* Grundschwingung zuzuschreiben, wie es von Plyler[6]) gemacht wurde, und für die Aufspaltung eine ähnliche Ursache wie bei der Linie 768 cm^{-1} und

[1]) Cl. Schaefer, ZS. f. Phys. **60**, 586, 1930.
[2]) W. L. Bragg, Trans. Faraday Soc. **25**, 308, 1929.
[3]) W. H. Parlin, Phys. Rev. **34**, 81, 1929.
[4]) Th. Liebisch u. H. Rubens, Berl. Ber. 1919, S. 99.
[5]) E. Gross u. M. Romanova, ZS. f. Phys. **55**, 744, 1929.
[6]) E. K. Plyler, Phys. Rev. **33**, 48, 1929.

792 cm^{-1} in CCl_4[1]) verantwortlich zu machen, nämlich einer Unsymmetrie der vom C-Atom, hier vom Si-Atom ausgehenden Valenzkräfte. Dem widerspricht das Fehlen dieser Aufspaltung in $SiCl_4$ und $SiBr_4$. Vielmehr ist die in Reflexion, Absorption und Streuspektrum beobachtete komplexe Struktur von ν_1 sowohl wie von ν_2 als Aufspaltung infolge der Aufhebung der Entartung der dreifachen Schwingungen zu deuten, wegen der geringen Abweichung der Gruppe SiO_4 von der Tetraedersymmetrie. Die vorliegenden Messungen im Ultrarot und Ramanspektrum ermöglichen es nicht, jeder Frequenz drei Maxima eindeutig zuzuordnen. Als Mittelwert sämtlicher Messungen kann man folgende Werte für die Grundschwingungen: $\nu_1 = 1170 - 1208\ cm^{-1}$ (8,54 — 8,28 μ) und $\nu_2 = 1062 - 1086\ cm^{-1}$ (9,41 — 9,21 μ) annehmen, wobei man sich der Willkür der Auswahl je *zweier* Maxima bewußt sein muß.

Die Frequenz 800 cm^{-1} (12,5 μ) ist als die dritte (ν_3) Grundfrequenz der Baugruppe SiO_4 im kristallinen Quarz zu deuten. Sie tritt mit geringerer Intensität als ν_1 und ν_2 im Ultrarot als Absorptions-[2]) und Reflexionsmaximum[3]) auf. Es ist vielleicht möglich, die von Parlin[2]) beobachtete Aufspaltung in die beiden Maxima 796 und 804 cm^{-1} (12,46 und 12,58 μ) durch Aufhebung der Entartung aus den gleichen Gründen wie bei ν_1 und ν_2 zu deuten. Das gleiche gilt für die Aufspaltung der Linie 576 cm^{-1} im dimeren Ester, die von derselben Größenordnung ist. Da die Aufspaltung (Fig. 2) im monomeren Ester auch bei größerer Dispersion nicht beobachtet wurde, und sie von anderen Forschern weder im Ultrarot noch im Ramaneffekt bestätigt wurde, soll im folgenden bei der Festlegung der dritten Grundfrequenz $\nu_3 = 800\ cm^{-1}$ (12,5 μ) von dieser Feinstruktur abgesehen werden. Den immerhin um etwa 25 cm^{-1} abweichenden Wert von dem in den polymeren Kieselsäureestern beobachteten ist durch den besonderen Einfluß der Gitterstruktur des kristallinen Quarzes zu deuten, da in amorphem Quarz und Glas eine breite Bande von etwa 795 bis 840 cm^{-1} beobachtet wird, die den bei den Estern gemessenen Wert von 825 cm^{-1} gut einschließt.

Als vierte Grundschwingung der Gruppe SiO_4 im kristallinen Quarz ist die von Gross und Romanova (l. c.) beobachtete schwache Ramanfrequenz 502 cm^{-1} (19,92 μ) zu bezeichnen. Der stetige Abfall der Frequenzwerte der inaktiven Schwingung ν_4 bei den polymeren Kieselsäureestern mit wachsender Molekülgröße ermöglicht es durch Extrapolation der Kurve in Fig. 1 die Bestimmung dieses Wertes für ein hochpolymeres Makro-

[1]) Cl. Schaefer u. R. Kern, ZS. f. Phys. **78**, 609, 1932.
[2]) W. H. Parlin, Phys. Rev. **34**, 81, 1929.
[3]) Th. Liebisch u. H. Rubens, Berl. Ber. 1919, S. 99.

molekül, wie es der kristalline Quarz darstellt. Da die Schwingung inaktiv ist, kann ihr keine Absorptionsstelle im Ultrarot zugeordnet werden. Die intensiven Reflexionsmaxima[1]) 508 cm^{-1} (19,7 μ) für den außerordentlichen Strahl und 475 cm^{-1} (21,00 μ) für den ordentlichen Strahl sind der intensiven Ramanlinie 465 cm^{-1} zuzuordnen (21,5 μ). Zu dieser Deutung ist man um so mehr berechtigt, als für starke Eigenfrequenzen λ abs. $> \lambda$ refl. ist. Außerdem zeigen die Untersuchungen an den polymeren Kieselsäureestern, daß die Frequenzen des kristallinen Quarzes unterhalb 500 cm^{-1} als „äußere" oder „Gitter"frequenzen zu deuten sind. Es sind dies vor allem die sehr intensiven Streufrequenzen 125 cm^{-1}, 206 cm^{-1} und 465 cm^{-1}, die in den Streuspektren der untersuchten Flüssigkeiten völlig fehlen. Bei einem eventuell bestehenden Zusammenhang mit der Gruppe SiO_4 hätten sich die Ramanlinien wegen ihrer überragenden Intensität im kristallinen Quarz auch in den Streuspektren der polymeren Kieselsäureester bemerkbar machen müssen. Damit ist der Nachweis erbracht, daß im ultraroten Spektrum des kristallinen Quarz keine Absorptionsfrequenz bei etwa 500 cm^{-1} (20 μ) zu beobachten ist, wodurch die Zuordnung zur inaktiven Schwingung ν_4 des SiO_4-Tetraeders (Pulsationsschwingung) bestätigt wird.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es möglich ist, der Baugruppe SiO_4 im kristallinen Quarz vier charakteristische „innere" Schwingungen zuzuordnen. Eine Zusammenstellung dieser vier inneren Schwingungen bringt Tabelle 2. Von diesen sind zwei (ν_1 und ν_2) aktive Schwingungen und werden

Tabelle 2. Die Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4 im kristallinen Quarz.

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
$\nu_{cm^{-1}}$ . . .	1170—1208	1062—1086	800	502
λ_μ	8,54—8,28	9,41—9,21	12,5	19,92

dementsprechend im Ultrarot als äußerst intensive Eigenschwingungen beobachtet. Die inaktive Schwingung ν_3 tritt im Ultrarot wie im Ramanspektrum als Linie mittlerer Intensität auf. ν_4 ist eine einfache inaktive Schwingung und ist nur im Ramanspektrum auffindbar. Die Zahl der Frequenzen und ihre Intensitäten im Ultrarot stimmen gut überein mit der Annahme einer tetraedrischen Struktur der Baugruppe SiO_4. Überraschend ist die geringe Intensität der inaktiven Frequenz (ν_4) im Ramanspektrum. Die Untersuchungen des Verfassers an polymeren Kieselsäureestern deckt den ursächlichen Zusammenhang dieses Effektes mit Konstitutionseigen-

[1]) Siehe Fußnote 4, S. 623.

schaften des kristallinen Quarzes auf. Auf die mögliche Ursache für das Versagen der Dennisonschen Formeln für die Tetraederfrequenzen wurde bereits früher hingewiesen. Die Schwingungen unterhalb 500 cm^{-1} sind als Gitterschwingungen des kristallinen Quarzes zu deuten.

Ultrarote Kombinationsschwingungen des kristallinen Quarzes. Wenn es möglich ist, das ultrarote Absorptionsspektrum des kristallinen Quarzes in ein Schema von Kombinationsbanden:

$$\nu = \sum_{i=1-4} n\nu_i,$$

wobei n eine kleine Zahl bedeutet, einzuordnen, so könnte dies als eine Bestätigung der im vorhergehenden Abschnitt angestellten Überlegungen angesehen werden.

Daß diese Zuordnung mit Hilfe der in Tabelle 2 angegebenen Grundfrequenzen durchaus möglich ist, soll in Tabelle 3 ausführlich dargestellt werden. [Literatur für die beobachteten Werte siehe bei Parlin (l. c.), Plyler (l. c.) und Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Hw. II 915; Eg. I 372; Eg. IIb 558.] Bei mehreren Kombinationsmöglichkeiten ist jeweils die niederer Ordnung gewählt. Besonders beachtenswert ist die Tatsache, daß es gelingt, mit Kombinationen von höchstens vierter Ordnung das gesamte ultrarote Spektrum des Quarzes zu deuten. Gerade hierin stellt das Schema eine Verbesserung gegenüber gleichen Versuchen von Parlin und Plyler dar, die außerdem von zum Teil anderen Grundfrequenzen wie der Verfasser ausgehen. Die Zuordnung ist dementsprechend bei diesen weniger genau als die hier mitgeteilte. Aus Tabelle 3 ersieht man, daß die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten eine sehr gute ist, und die Abweichungen bei allen Frequenzen unterhalb der Fehlergrenze bleibt. Nur in zwei Fällen besteht ein Unterschied von etwa 1,5 %. Diese Unstimmigkeit ist vielleicht auf die immerhin noch etwas willkürlich angenommenen Einzelmaxima der Grundschwingungen ν_1 und ν_2 zurückzuführen. Die Ordnung der Kombinationen steht bei den einzelnen Banden qualitativ nicht in Widerspruch mit den beobachteten Intensitäten. Insbesonders war es nicht notwendig, Differenzfrequenzen, deren Intensität um jeweils eine Größenordnung geringer ist[1]), heranzuziehen. Eine Berücksichtigung der Verstimmung der Oberschwingungen wurde nicht durchgeführt, da das vorliegende Versuchsmaterial nicht vollständig und exakt genug erschien.

Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß wie bei den Carbonaten[2]), nur Kombinationen der „inneren" Schwingungen im kurzwelligen

[1]) Cl. Schaefer u. R. Kern, ZS. f. Phys. **78**, 609, 1932.
[2]) Siehe Fußnote 1, S. 617.

Tabelle 3. Kombinationsfrequenzen im kristallinen Quarz.

Kombination	$\nu_{cm^{-1}}$ beobachtet	λ_μ beobachtet	$\nu_{cm^{-1}}$ berechnet	λ_μ berechnet	$\Delta\nu$
ν_1	1208	8,28			—
	1170	8,54			
ν_2	1086	9,21			—
	1062	9,41			
ν_3	800	12,5			—
ν_4	502	19,92			—
$3\,\nu_4$	1505	6,65	1506	6,64	+ 1
$2\,\nu_3$	1600	6,26	1600	6,26	0
$\nu_1 + \nu_4$	1670	6,00	1672	6,00	+ 2
$\nu_2 + \nu_3$	1888	5,30	1886	5,30	— 2
$\nu_1 + \nu_3$	1996	5,02	2008	4,98	+ 12
$\nu_1 + \nu_2$	2300	4,35	2294	4,36	— 6
$2\,\nu_1$	2438	4,10	2416	4,14	— 22
$2\,\nu_2 + \nu_4$	2610	3,83	2624	3,81	+ 14
$2\,\nu_3 + \nu_2$	2722	3,67	2686	3,72	— 36
$2\,\nu_2 + \nu_3$	2932	3,41 [1]	2924	3,40	— 8
	3000	3,33	2972	3,36	— 28
$2\,\nu_1 + \nu_3$	3141	3,18	3140	3,18	— 1
	3208	3,12 [1]	3216	3,11	+ 8
$2\,\nu_1 + \nu_4$	3333	3,00	3344	2,98	+ 11
	3418	2,93	3418	2,93	0
$3\,\nu_1$	3532	2,83 [1]	3510	2,86	— 22
$3\,\nu_2 + \nu_4$	3690	2,71	3688	2,71	— 2
$2\,\nu_3 + \nu_2 + \nu_1$	3820	2,62	3832	2,61	+ 12
$3\,\nu_2 + \nu_3$	3982	2,51	3986	2,51	+ 4
$3\,\nu_1 + \nu_4$	4168	2,40	4126	2,43	— 42
$3\,\nu_1 + \nu_2$	4565	2,19 [1]	4572	2,18	— 7

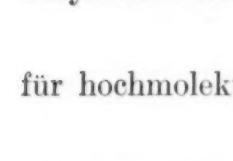
Ultrarot beobachtet werden. Es ist also nicht nötig, Gitterschwingungen als Grundfrequenzen zur Deutung des kurzwelligen ultraroten Spektrums heranzuziehen.

Zusammenfassung. Es werden die Ergebnisse von Ramanuntersuchungen an polymeren Kieselsäureestern mitgeteilt. Diese zeigen eine analoge Struktur wie kristalliner Quarz und verschiedene Silikate. In ihnen sind die tetraedrischen Baugruppen (SiO_4) durch Hauptvalenzen zu dreidimensionalen Molekülen verknüpft.

Es werden in den polymeren Kieselsäureestern je vier charakteristische Streufrequenzen beobachtet, die der Baugruppe SiO_4 zuzuschreiben sind. Von diesen sind zwei unabhängig vom Polymerisationsgrad, während zwei sich mit wachsender Molekülgröße nach kleineren Werten verschieben. Die niedrigste Frequenz mit etwa 600 cm^{-1} ist wegen ihres geringen Depolarisationsgrades im monomeren Ester der inaktiven Schwingung des

[1]) D. G. Drummond, Nature **130**, 928, 1932.

SiO_4-Tetraeders (Pulsation der O-Atome) zuzuordnen. Sie zeigt einen besonders deutlichen Gang mit wachsendem Polymerisationsgrad. Die Extrapolation einer empirischen Beziehung zwischen Ramanfrequenz und Polymerisationsgrad ermöglicht es, einen Frequenzwert von etwa 500 cm^{-1} für hochmolekulare Moleküle mit



-Ketten festzustellen. Eine solche Frequenz wird im Ramanspektrum des kristallinen Quarzes beobachtet, was als eine Bestätigung seiner chemischen Konstitution anzusehen ist.

Mit Hilfe der in den polymeren Kieselsäureestern festgestellten Grundschwingungen der Gruppe SiO_4, werden unter Hinzunahme der ultraroten Messungen und des Ramanspektrums die vier Eigenschwingungen des kristallinen Quarzes bestimmt. Unter Benutzung dieser Grundschwingungen ist es möglich, das gesamte ultrarote Spektrum des kristallinen Quarzes in ein Schema von Kombinationsbanden zweiter bis vierter Ordnung einzuordnen, was als Stütze für die richtige Festlegung der Grundfrequenzen anzusehen ist.

Besonderen Dank schulde ich meinem Kollegen Herrn Dr. R. Signer am chemischen Universitätslaboratorium für die präparative Darstellung der untersuchten Substanzen und für sein ständiges Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. G. Mie danke ich für die Überlassung der Mittel des Instituts.

Freiburg i. Br., Physikalisches Institut der Universität, 3. Dez. 1932.

[Aus dem Wissenschaftlichen Zentrallaboratorium der photographischen Abteilung der I. G. Farbenindustrie A.-G. (Agfa).]

Spektralphotometrie im kurzwelligen Ultraviolett.

Von **Hans Arens** in Dessau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1932.)

Es werden die Brauchbarkeit gewöhnlicher Schichten, die mit Paraffinöl überzogen sind, und die von der I. G. Farbenindustrie A.-G. (Agfa) hergestellten Schumannplatten für die Spektralphotometrie von kurzwelligem Ultraviolett verglichen.

Die photographische Schicht bildet bekanntlich ein Hilfsmittel für die Spektrographie; ihre Empfindlichkeit beginnt im Infrarot, ist dort allerdings sehr gering, steigt im Rot, Gelb und Grün sehr langsam an und erfährt, falls es sich um *silberjodidhaltiges Silberbromid* handelt, bei etwa 500 mμ (grün), falls *reines Silberbromid* vorliegt, bei etwa 460 mμ (blaugrün) eine plötzliche Steigerung. Jenseits 400 mμ im langwelligen Ultraviolett erreicht die Empfindlichkeit der Bromsilberschicht ein Maximum und fällt allmählich bis ungefähr 220 mμ wieder ab. Die Empfindlichkeit des *Silberchlorids* beginnt erst unterhalb von 400 mμ höhere Werte zu erreichen, während reines Silberjodid bei etwa 430 mμ (blau) eine ausgesprochen schmale Empfindlichkeitszone besitzt. In Fig. 1 sind die Spektrogramme von Silberchlorid (a), Silberbromid (b), Silberbromid mit wenig Silberjodid (c) und Silberjodid (d) dargestellt. Als Lichtquelle wurde eine 600 Watt-15 Volt-Nitralampe mit Quarzfenster benutzt. Die Belichtungszeiten variierten um den Faktor 2.

In Fig. 2 sehen wir das Absorptionsspektrum des Silberjodids nach Fesefeldt[1]). Es ist wohl noch niemals darauf aufmerksam gemacht worden, daß die eigentümliche scharfe Empfindlichkeitszone durch die von Fesefeldt

[1]) H. Fesefeldt, ZS. f. Phys. **67**, 37, 1931.

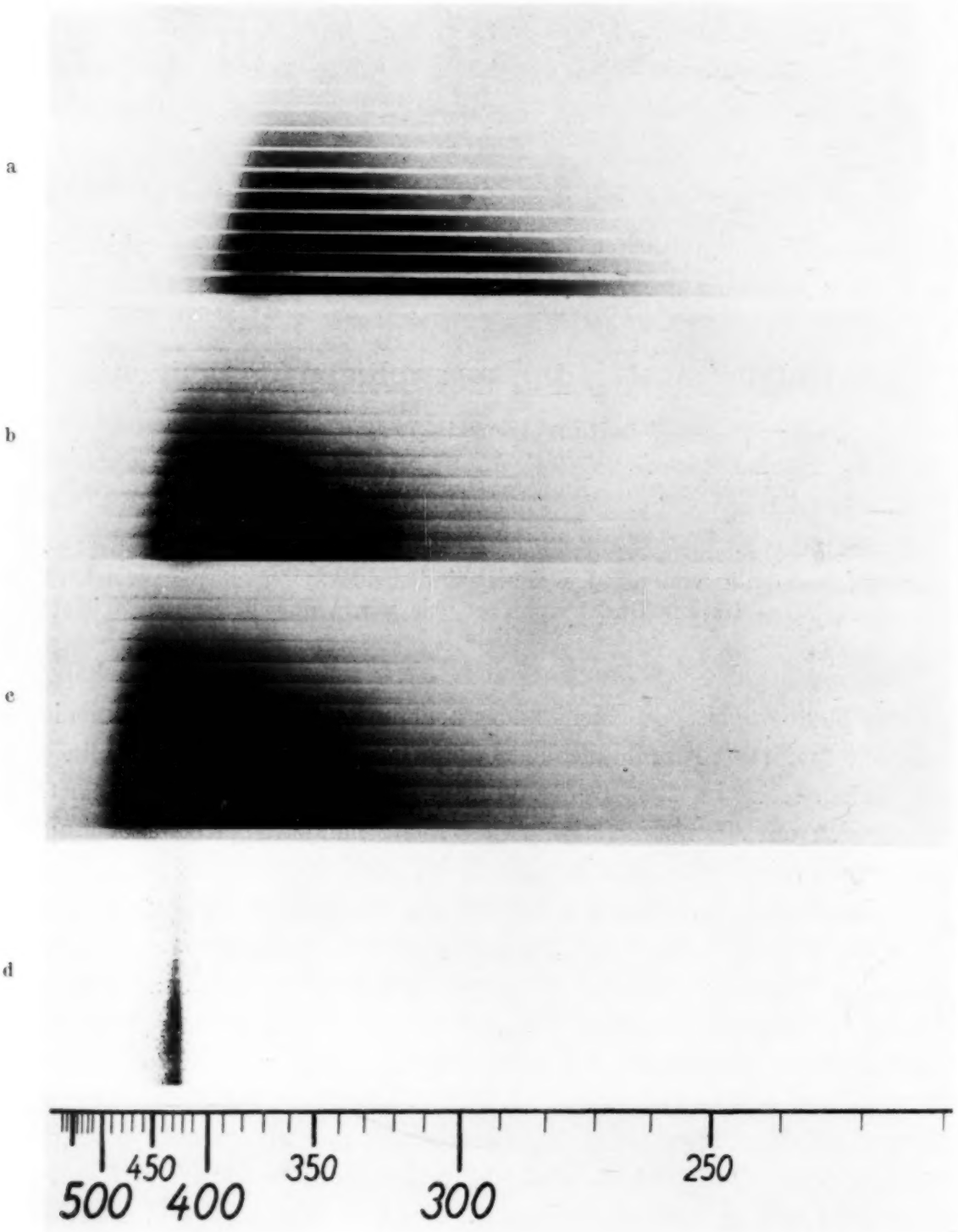


Fig. 1.

Nebeneinanderstellung der Photogramme eines Nitralampenspektrums (15 Volt- 600 Watt, Quarzspektrograph)

a) auf Silberchlorid,
b) auf Silberbromid,
c) auf Silberbromid mit geringem Silberjodidgehalt,
d) auf Silberjodid.

entdeckte kleine Absorptionsbande zwischen 400 und 450 mμ bedingt ist, während die kurzwelligere sehr hohe Absorption des Silberjodids nur wenig zur Empfindlichkeit beiträgt.

Obwohl die Bromsilbergelatineschichten im langwelligen Ultraviolett eine beträchtliche Empfindlichkeit aufweisen, fehlt diese im kurzwelligen Ultraviolett. Der Grund hierfür liegt bekanntlich darin, daß die Gelatine das kurzwellige Ultraviolett so stark absorbiert, daß es bei schwachen Belichtungen nicht einmal zu den obersten Bromsilberkörnern gelangt. Bei intensiver Belichtung dringt das Licht der geringeren Empfindlichkeit (bei 250 mμ) nur bis in die oberste Schicht ein, wodurch eine flache Gradation bedingt ist. Man erkennt dies an der Fig. 3. [Vgl. die Gradation bei den Linien $\lambda = 290$ mμ (steil) und $\lambda = 220$ mμ (flach).]

Es gibt nun eine Reihe von Möglichkeiten, die normalen Handelsschichten trotzdem für das kurzwellige Ultraviolett empfindlich zu machen. Das bekannteste Mittel hierzu bieten fluoreszierende Substanzen, welche auf die Oberfläche der photographischen Schicht aufgetragen werden (Vorschlag von Duclaux und Jeantet). Das kurzwellige Ultraviolett wird hiervon absorbiert und erregt ein langwelligeres Licht (Ultraviolett und Blau), welches noch stark auf die darunterliegende Schicht einwirkt. Besonders geeignet ist Paraffin (D. A. B.), welches mit einem Wattebausch in sehr dünner Schicht verrieben wird. Auch Vaseline ist geeignet, doch kommt es bisweilen vor, daß manche Vaselinesorten versagen. Hier hilft sehr oft, wenn man in der Vaseline Fluoren, Chrysen oder Anthracen zu etwa 1 bis 5% auflöst. Als photographische Schicht ist eine wenig oder nicht sensibilisierte Schicht geeignet, z. B. Agfa-Normalplatte. Bei stark sensibilisierter Schicht stört bisweilen die verhältnismäßig starke Ultraviolettabsorption des Sensibilisierungsfarbstoffes.

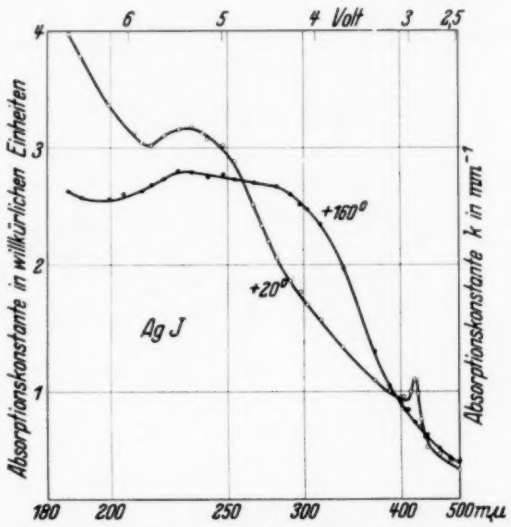


Fig. 2. Absorptionsspektra von Silberjodid nach Fesefeldt. Zu beachten ist nur die Kurve für + 20°.

Allen diesen für das kurzwellige Ultraviolett sensibilisierten Schichten, wie sie oben beschrieben wurden, haftet bisweilen der Mangel an — besonders bei zu dickem Auftrag —, daß sie vor dem Entwickeln durch Baden in Alkohol-Äther oder Aceton bzw. Abwischen der Schichtoberfläche mit einem Wattebausch, der in einem entsprechenden Lösungsmittel getränkt

ist, befreit werden müssen. Es besteht jedoch Aussicht, Schichten obiger Art zu erhalten, denen dieser Mangel nicht anhaftet, worüber wir gelegentlich hoffen, berichten zu können.

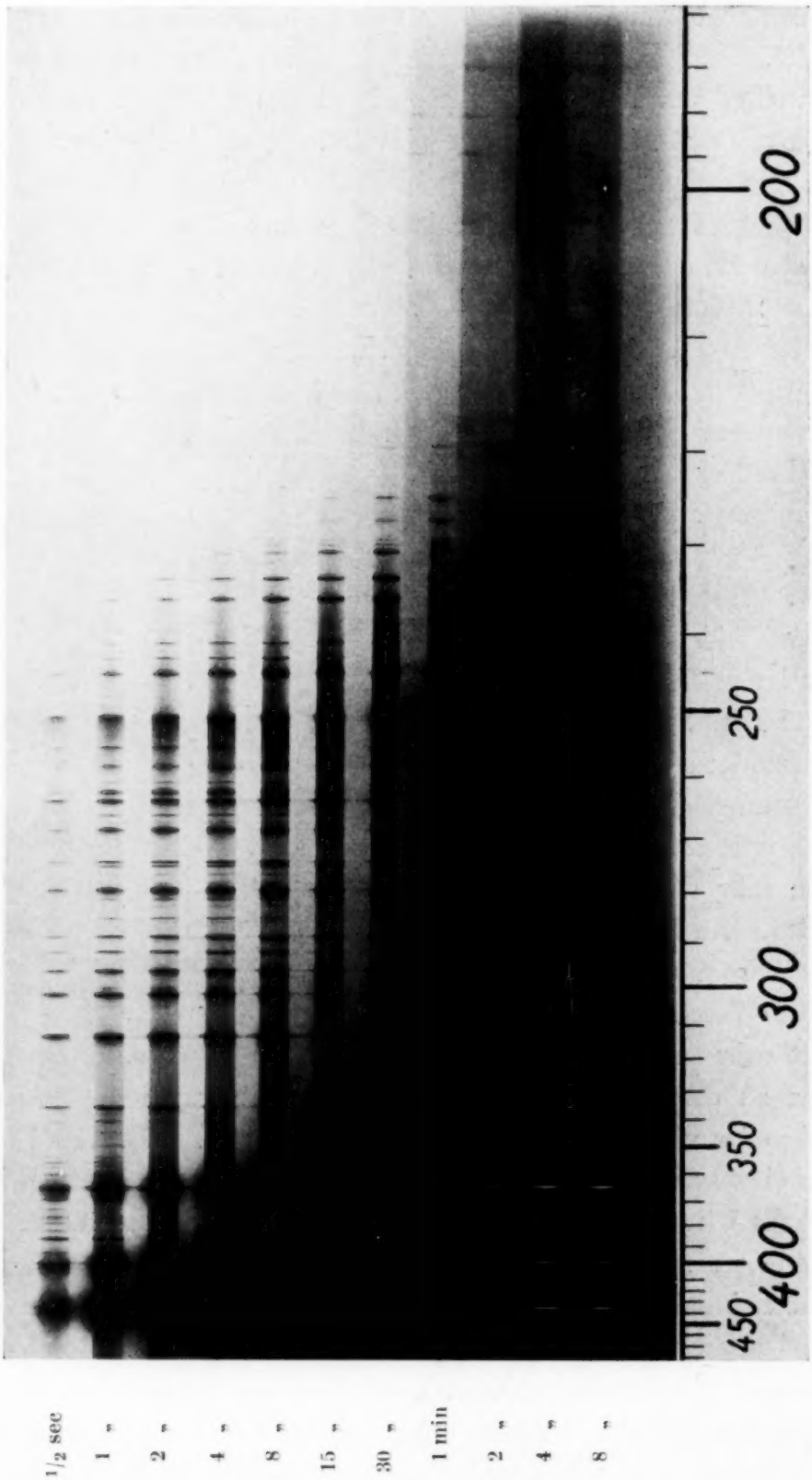


Fig. 3. Aufnahme des Quecksilberspektrums auf einer Agfa-Extrarapidplatte.

Die zweite Methode, um die Schichten für Ultraviolett empfindlich zu machen, beruht darauf, daß man die störende Gelatine entweder aus der Handelsschicht entfernt oder von vornherein gelatinearme Schichten

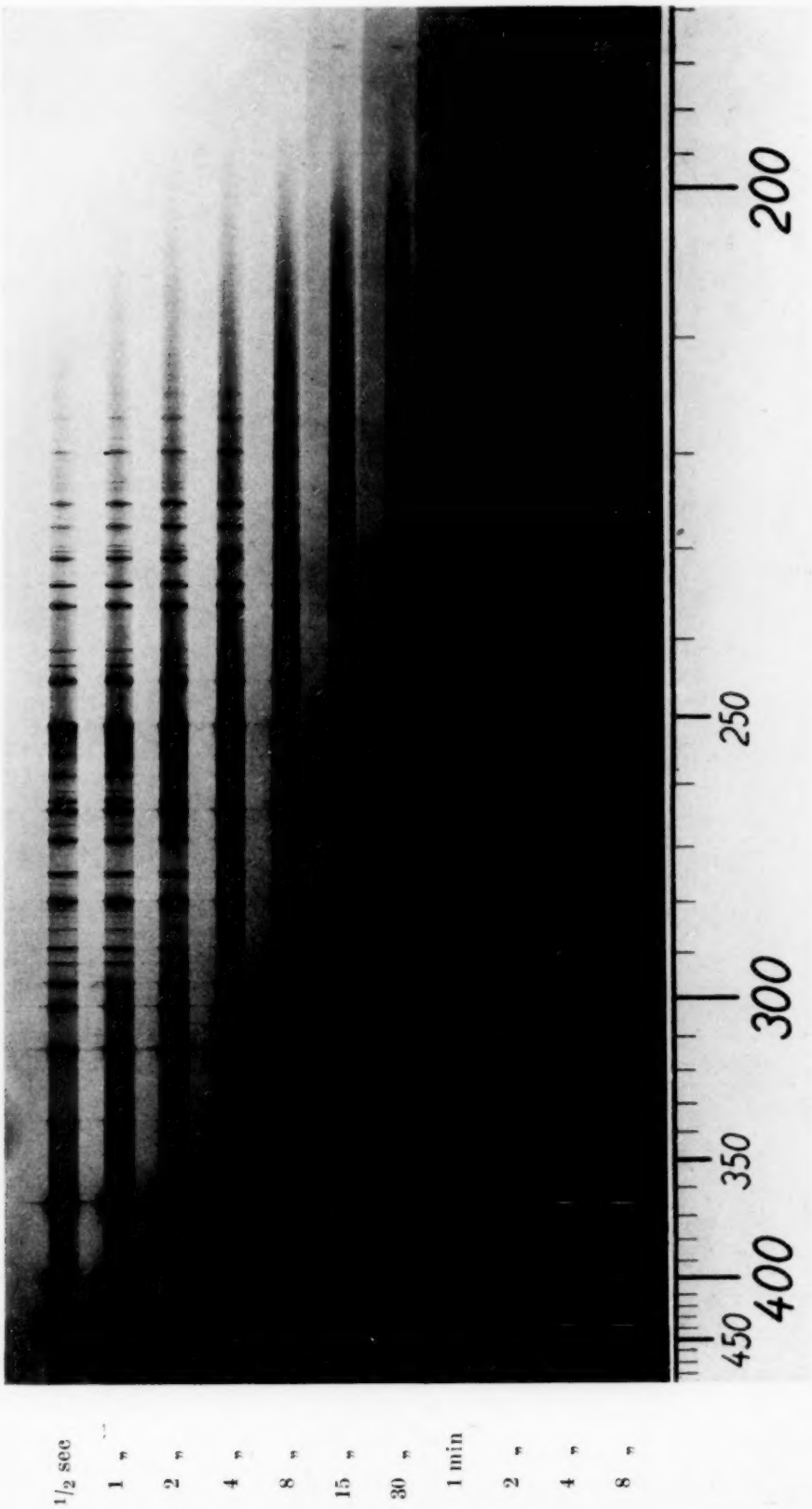


Fig. 4. Aufnahme eines Quecksilberspektrums auf einer mit Paraffin überzogenen Agfa-Extrarapidplatte.

herstellt. Der erste ebenfalls zuerst von Duclaux und Jeantet beschriebene Weg besteht darin, daß man durch vorsichtiges Einwirken von Schwefelsäure auf die Handelsschicht die Gelatine ohne das Körnergerüst zu schädigen

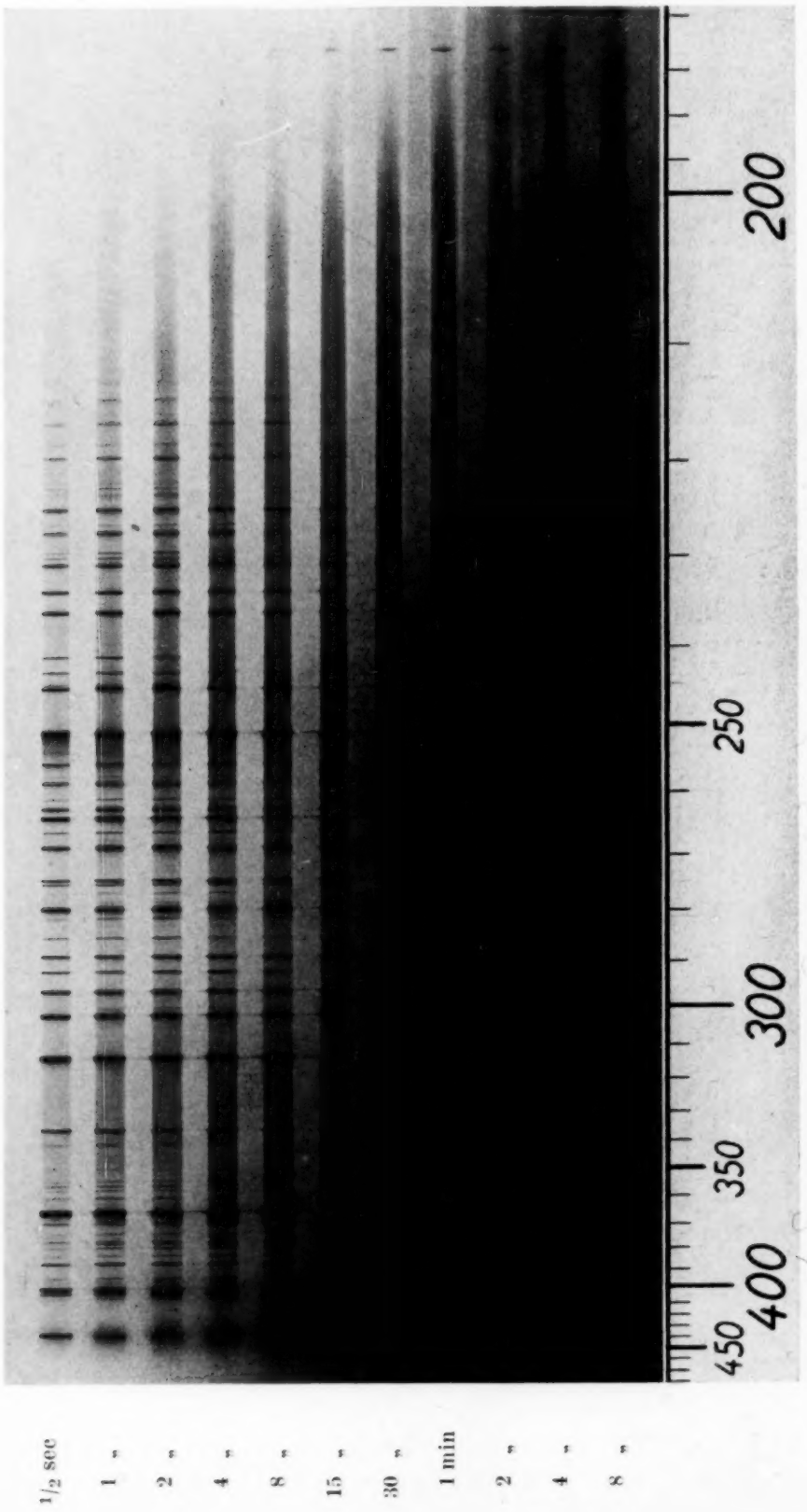


Fig. 5. Aufnahme eines Quecksilberspektrums auf einer Agfa-Schumannplatte.

auflöst. Die Herstellung solcher Platten ist indessen außerordentlich schwierig.

Die Herstellung gelatinearmer Schichten kann in der Weise erfolgen, daß man eine hochempfindliche Emulsion stark mit Wasser verdünnt und die jetzt nicht mehr in der Schwebe gehaltenen Bromsilberkörner sich auf eine Glasplatte absetzen läßt. Solche Schichten, welche 1893 zuerst von Schumann vorgeschlagen wurden, sind besonders zur Spektralphotometrie im kurzwelligen Ultraviolett geeignet. Da die Körner keine schützende Gelatineschicht besitzen und nur durch die am Korn unauswaschbare adsorbierte Gelatine zusammenhaften, sind solche Schichten natürlich sehr verletzlich, aber bei einiger Vorsicht trotzdem gut zu handhaben. Die Entwicklung erfolgt zweckmäßig in einem verdünnten Entwickler; besonders geeignet ist der Rodinalentwickler in einer Verdünnung von 1 : 50. Die Entwicklung dauert etwa 5 Minuten. Dabei entstehen zwar nicht so stark gedeckte Schichten, wie man dies bei den üblichen Handelsplatten gewöhnt ist, indessen bedeutet das wieder einen Vorteil, da zum Ausregistrieren (Schwärzungsmessung mit Hilfe des Registrierphotometers) der Schichten sowieso nur eine geringe Deckung notwendig ist. In Deutschland werden solche Schumannplatten von der I. G. Farbenindustrie A.-G. (Agfa) hergestellt. In Fig. 3, 4 und 5 findet man die Aufnahmen des Quecksilberspektrums auf einer Agfa-Extrarapidplatte, auf der gleichen Schicht nach Sensibilisierung mit Paraffinöl und auf einer Agfa-Schumannplatte. Die Belichtungszeiten erfolgten wieder in Stufen, welche um den Faktor 2 fortschritten. (Das Quecksilberspektrum ist deshalb für die Untersuchung über die Empfindlichkeit im kurzwelligen Ultraviolett besonders geeignet, weil bei etwa 194 mμ eine isolierte Linie besteht, welche nur auf den kurzwellig empfindlichen Schichten zu sehen ist. Man sieht aus den neben dem Spektrum angegebenen Belichtungszeiten, daß die Agfa-Schumannplatte etwa die gleiche Empfindlichkeit besitzt wie die mit Öl sensibilisierte.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Zusammenstellung von Photogrammen auf Silberhalogenidemulsionen gezeigt. Die Empfindlichkeit der Silberjodidemulsionen wird in Beziehung gesetzt zur ersten Adsorptionsbande des Silberjodids nach Fesefeldt.

2. Ferner werden die Methoden zusammengefaßt, mit deren Hilfe man photographische Schichten für das kurzwellige Ultraviolett empfindlich macht, und zwar wird besonders auf die Agfa-Schumannplatte und auf gewöhnliche Schichten mit aufgetragenen fluoreszierenden Substanzen hingewiesen.

Über neue Erscheinungen bei der Widerstandsänderung von Wismuteinkristallen in Magnetfeldern.

I. Eine elektrische Methode zur Kristallstrukturanalyse.

Von **O. Stierstadt** in Göttingen, z. Z. in Pasadena.

Mit 23 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1932.)

Einleitung.

Von allen Metallen zeigt das Bi bekanntlich die größten Änderungen seiner elektrischen Leitfähigkeit im Magnetfeld. Diese Leitfähigkeitsänderungen sind in weitem Maße abhängig von der Orientierung des Kristalls, sowie von der Richtung der Kristallachsen relativ zur Feld- und Stromrichtung.

Obwohl diese Tatsachen seit langem bekannt sind, so war doch das Ziel der bisherigen Arbeiten über diesen Gegenstand fast nur darauf gerichtet, die Widerstandsänderungen — als Funktion der Feldstärke, Temperatur usw. — für *einzelne Extremstellungen* der ausschlaggebenden Winkel (zwischen Feld, Strom und Kristallachse) darzustellen, und zwar meistens für die beiden Fälle der Senkrechtstellung und der Parallelität. *Kontinuierliche Veränderungen* dieser Winkel dagegen blieben außerhalb des Rahmens der Untersuchungen.

Daß man aber zu wesentlichen und neuen Ergebnissen kommt, wenn man solche kontinuierlichen Veränderungen zuläßt, zeigen die interessanten Arbeiten von Schubnikow und de Haas[1]) im Leidener Institut. De Haas und Schubnikow gehen gegenüber den früheren Arbeiten einen Schritt weiter: sie lassen die drei binären Achsen des Bi-Kristalls ihre Stellung zum Feld kontinuierlich verändern, halten aber die Richtungen von Strom und primärer Achse des Kristalls relativ zum Magnetfeld noch konstant (beide senkrecht). So finden sie, bei einer Rotation des Kristalls um seine Hauptachse, die Verteilung der magnetischen Widerstandsänderung um die Nebenachsen und zeigen, daß diese Änderungen bei Variationen von Temperatur und Feldstärke ganz neuen, bisher nicht bekannt gewesenen Gesetzmäßigkeiten folgen.

Die vorliegende Arbeit, die den ersten Teil einer Untersuchung über Leitfähigkeitsänderungen von Bi-Einkristallen in Magnetfeldern darstellt, geht gegenüber dem Verfahren von de Haas und Schubnikow noch

---

[1]) L. Schubnikow u. W. J. de Haas, Comm. Leiden Nr. 207, 1930.

einen Schritt weiter, indem sie auch die kontinuierliche Veränderung zwischen Strom und Magnetfeld einführt. Damit wird es *erstmalig* möglich, einen Metallkristall in jeder beliebigen Neigung zwischen Strom, Feld und Kristallachse auf seine Leitfähigkeit zu untersuchen, was zu einer neueren rein elektrischen Methode der Kristallstrukturanalyse führte. Diese Untersuchung förderte eine Reihe von Tatsachen und neuen Erscheinungen zutage, welche das Gesamtbild der Erscheinungen der Widerstandsänderung von Bi-Einkristallen in Magnetfeldern, soweit man es bisher aus Einzelbeobachtungen zusammensetzen konnte, vervollständigt, aber gleichzeitig in wesentlichen Punkten modifiziert. Über diese Arbeiten soll im folgenden berichtet werden.

Die Apparatur.

I. Der Magnet[1]). Der Magnet war ein eisenfreies Solenoid. Es enthielt 2450 Windungen eines isolierten, sehr starken Kupferdrahtes in 18 Lagen. Der fertig montierte Magnet war etwa 1 m lang, bei einem Außendurchmesser von etwa 50 cm und einer lichten Weite von 6,5 cm. Die Wicklung dieses Solenoides war so angeordnet, daß zwischen den einzelnen Windungen Raum genug lag, um die Kühlflüssigkeit (Kerosen) durchströmen zu lassen. Das Kerosen (Petroleumart) wurde mittels einer Zentrifugalpumpe durch das Solenoid und acht damit in Serie geschaltete Automobilkühler gepumpt, die ihrerseits wieder in einem großen, von Wasser durchflossenen Bottich standen, um das im Solenoid warm gewordene Kerosen zu kühlen. Die Durchströmungsgeschwindigkeit betrug etwa 200 Liter pro Minute. Bei der Höchstbelastung mit 55 kW — 200 Amp. bei 275 Volt — stieg die Temperatur des Kerosens im Dauerbetrieb nicht über 50° C. Die dabei erreichte Höchstfeldstärke betrug 6000 AW/cm (7400 Gauß), was in Anbetracht der Tatsache, daß das Solenoid eisenfrei war, als sehr hoch bezeichnet werden muß.

Die räumliche Konstanz des Magnetfeldes in der Mitte des Solenoides war so, daß die Feldstärke im Zentrum der Spule über einen Bereich von 6 cm um weniger als 0,1 % schwankte. Für die Messungen wurde nur ein mittlerer Bereich von 3 cm Länge benutzt.

II. Das Goniometer[2]). Der wichtigste Teil der Apparatur war das Goniometer, das gestatten sollte, den Kristall in jede beliebige Lage zum

[1]) Herrn Prof. Dr. W. V. Houston möchte ich meinen herzlichen Dank dafür aussprechen, daß er mir seinen ausgezeichneten Magneten für diese Messungen zur Verfügung gestellt hat.

[2]) Bei der Konstruktion des Goniometers habe ich Herrn Dr. A. Goetz für viele wertvolle technische Ratschläge sehr zu danken.

Magnetfeld zu bringen. Da die Dimensionen des Magnetfeldes — 1 m Länge, 6,5 cm lichte Weite — gegeben waren, so war die folgende Aufgabe gestellt:

Vom Goniometerkopf aus sollte der Kristall in der Mitte des Solenoides, also in einer Entfernung von $^1/_2$ m, relativ zum Felde gedreht werden, und zwar mit einer Genauigkeit von etwa 0,5 Bogengrad (Genauigkeit der Wachstumsorientierung der Kristalle).

Die Fig. 1 und 2 zeigen, wie diese Aufgabe gelöst wurde.

Träger des ganzen Goniometers war ein 60 cm langes Messingrohr R von 6 cm innerem und 6,5 cm äußerem Durchmesser, das sich straff in das

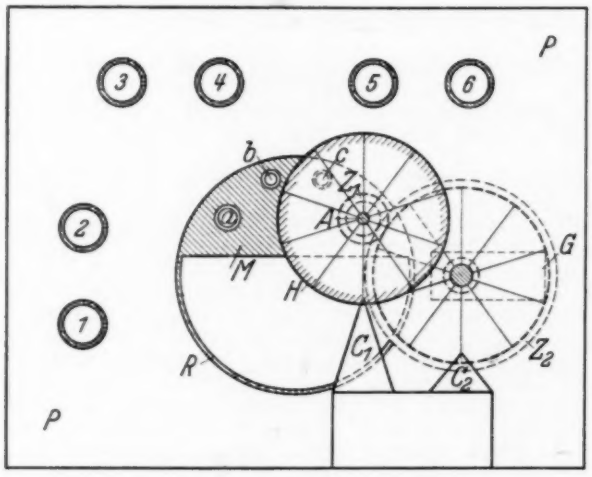


Fig 1. Kristallgoniometer, Teil I.

Solenoid hineinschieben ließ. An dem einen Ende dieses Rohres war die Bakelitplatte P verschraubt, auf der der Kopf des Goniometers montiert war. Um die Hauptachse des Goniometers vorn zu lagern, war, in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise, eine starke Messingplatte M (schraffiert) über einen Teil des Rohrquerschnittes gelegt und am Rande aufgelötet. Diese Platte trug das eine Lager der Goniometerachse A. Auf dieser Achse saß zunächst das kleine Zahnrad Z_1 und darüber das Handrad H, das die Drehung der Achse bewerkstelligen sollte. Das auf dem Achsgestell G befestigte große Zahnrad Z_2 diente dazu, mittels Übertragung von Z_1 die Anzahl der Umdrehungen der Goniometerachse zu registrieren. In der Platte M waren außerdem die Endlager der drei Kupferröhren a, b und c, durch welche die Leitungen für die verschiedenen elektrischen Kreise zum Kristall — Stromkreis, Potentialkreis, Thermoelementkreis und eventuell Heizkreis — geführt waren. 1 bis 6 waren die Anschlußklemmen für diese Kreise: C_1 und C_2 zwei Zeiger zu den auf den Rädern H und Z_2 angebrachten Skalen.

Fig. 2 zeigt die andere Seite des Goniometers, an welcher der Kristall, der sich in dem Kupferkasten K befand, montiert wurde. R ist wieder das Hauptrohr, O ein etwa 3 cm langes zweites Rohrstück, das, wie die Figur zeigt, zu einer ovalen Form zusammengepreßt und dann mit R längs der zusammenliegenden Flächen verlötet war. Die dem Goniometer*kopf* zugewandte Öffnung dieses Rohrstückes war mit einer Messingplatte Q zugelötet, welche die *End*lager der vom Goniometerkopf ausgehenden Achse A sowie die der Kupferröhren a, b und c enthielt.

In dem von dem Rohrstück O und der Platte Q gebildeten Raum befand sich die eigentliche Zahnradübertragung des Goniometers: auf dem Ende der Achse A die Schnecke S, welche in das Schneckenrad T eingriff. T war mit dem Kristallhalter K fest verbunden und besaß 36 Zähne. Bei einer Umdrehung der Hauptachse A wurde also der Kristall um $^1/_{36}$ eines Vollkreises, das ist um 10^0 gedreht. Demgemäß war auch die Skale des Handrades H am Goniometerkopf in zehn gleiche Teile eingeteilt; einer Drehung von Teilstrich zu Teilstrich entsprach dann jedesmal 1 Bogengrad. Die Entfernung zwischen zwei Teilstrichen an der Peripherie des Handrades betrug etwa 1,5 cm, so daß die Genauigkeit der Einstellung eine recht gute war und den Ansprüchen, welche die Kristallorientierung stellte, vollauf genügte.

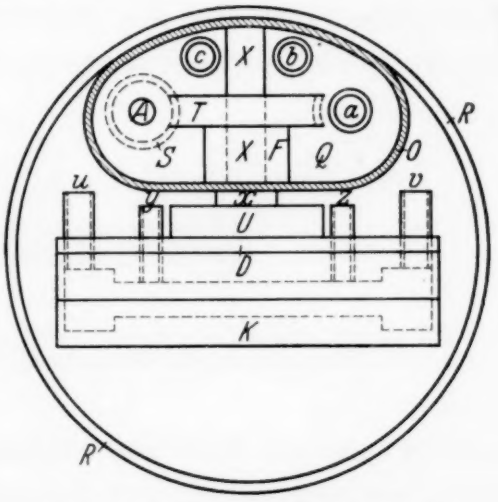


Fig. 2. Kristallgoniometer, Teil II.

Die untere Hälfte der Fig. 2 zeigt den Kristallhalter, den Kupferkasten K. K war oben an einer Messingschiene D angeschraubt. Auf D saß zunächst das Quarzstück U, das zur Wärmeisolation von K gegen die darüberliegenden Metallteile dienen sollte, z. B. bei den Messungen in flüssiger Luft, wo mittels eines speziell konstruierten Dewargefäßes nur der Kristallhalter bis zur Quarzplatte eingetaucht wurde. Auf U saß die Achse X, um die der ganze Kristallhalter drehbar war. X war im oberen und unteren Teil des ovalförmigen Rohrstückes O gelagert. Diese Achse X wurde mitsamt dem Kristallhalter K in der Höhe gehalten durch den auf O sich stützenden Flansch F des Schneckenrades T, der mit der Achse X verschraubt war.

Die Strom- und Potentialdrähte zum Kristall, der in einer Bohrung im Innern von K montiert war, wurden durch vier enge Quarzröhren u, v, y

und z gelegt, welche durch die Kupferwand von K bis an den Kristall herangeführt waren. Fig. 3 zeigt Längs- und Querschnitt des Kupferkastens mit dem darin befindlichen Kristall. (Kupfer wurde für diesen Kristallbehälter des guten Wärmeschutzes wegen gewählt.) Die Stromzuführung zu dem in Fig. 3 schraffiert gezeichneten Kristall Kr wurde von den beiden Polschuhen P_1 und P_2 bewerkstelligt. P_1 und P_2 waren zwei kleine Kupferzylinder, jeder an einer Grundfläche zur Aufnahme des Kristalles etwas aufgebohrt und mit je einem Kupferstäbchen versehen, das durch die Quarzröhren u und v nach außen zu den Stromdrähten führte. Die Befestigung des Kristalls innerhalb der Polschuhe geschah meistens mit Woodschem Metall. Die Potentialdrähte, dünne Kupfer- oder Silberdrähte, wurden durch das zweite Paar von Quarzröhrchen, y und z, ein-

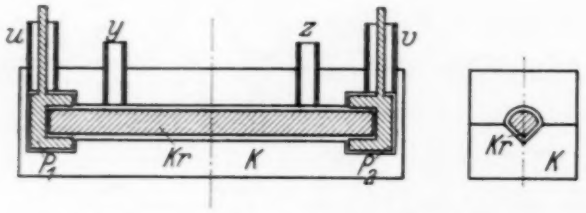


Fig. 3. Kristallhalter, Längs- und Querschnitt.

geführt und mit Funkenschweißung am Kristall befestigt. Kristall und Polschuhe wurden durch mehrere Kollodiumschichten gegen den Kupferkasten elektrisch isoliert.

III. Die Meßmethode. Die Widerstandsmessung geschah durch Strom- und Spannungsmessung mit Präzisionsinstrumenten. Zur Spannungsmessung zwischen den Potentialdrähten am Kristall diente ein Potentiometer, das Spannungen bis zu 10^{-6} Volt direkt abzulesen gestattete; die Strommessung geschah ebenfalls durch Messung eines Spannungsabfalls über einem Präzisionswiderstand von 10^{-3} Ohm, der in den Hauptstromkreis eingeschaltet war. Indem dieser Spannungsabfall stets gleich 10^{-3} Volt, der Strom also gleich 1 Amp. gehalten wurde, waren die am Potentiometer abgelesenen Spannungen zahlenmäßig gleich den Widerständen in Ohm zwischen den Potentialdrähten am Kristall.

Bei der Widerstandsmessung an den Kristallen kamen jeweils folgende zwei Fälle vor: entweder wurde die relative Lage von Kristall und Feld konstant gehalten und die Feldstärke variiert, oder es wurde bei konstanter Feldstärke der Winkel zwischen Kristall bzw. Strom- und Feldrichtung kontinuierlich verändert. Demgemäß ergeben sich für jeden Kristall zwei Typen von Kurven, wie sie im folgenden dargestellt sind.

Um Störungen durch Thermokräfte oder den Halleffekt, Unsymmetrien in der Apparatur oder solche, die beim Wachstum der Kristalle unterlaufen waren, möglichst auszuschalten, wurden an jedem Meßpunkt sowohl Strom- wie Feldrichtung kommutiert und die Resultate gemittelt.

IV. Die Kristalle. Die benutzten Bi-Einkristalle waren im wesentlichen drei Typen, von denen weitere Zwischenstufen nach Bedarf hergestellt wurden. Fig. 4 zeigt diese drei Grundtypen schematisch. Im ersten Fall verlief die Hauptachse des Kristalls senkrecht zur Stabachse und *in* Richtung der Höhe, im zweiten Fall *senkrecht* zur Höhe des rechtwinkligen Dreiecks, das durch die beiden Trogwände und den eingeschlossenen rechten Winkel gebildet war. Diese beiden Kristalltypen wurden mit P_1 bzw. P_2 bezeichnet. In P_1 lag demgemäß die Hauptspaltebene parallel zur Hypothenusenfläche

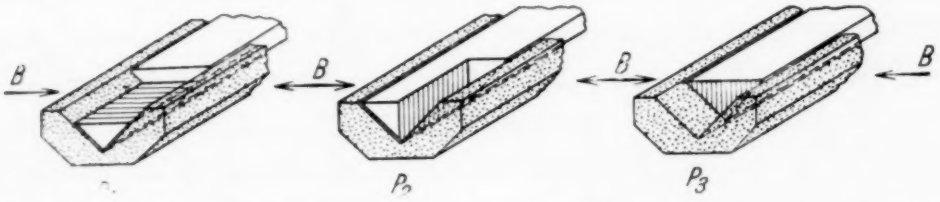


Fig. 4. Schema der drei wichtigsten, hier benutzten Kristallorientierungen. Die schraffierte Ebene ist (111), die Pfeile B geben die Richtung der magnetischen Feldlinien an. (Nach A. Goetz, Phys. Rev. **36**, 1769, 1930.)

des Troges, in P_2 in der Ebene der Dreieckshöhen. Beim dritten Typ, P_3, lag die Hauptachse parallel zur Stabachse, die Hauptspaltebene also in der Dreiecksebene. Die Drehungen der Kristalle im Magnetfeld erfolgten stets um eine vertikale Achse, das Magnetfeld verlief horizontal in der durch die Pfeile B angedeuteten Weise.

Die Querschnittsform der Kristalle — unten ein rechter Winkel, oben die durch die Oberflächenspannung des flüssigen Bi naturgemäß bedingte Rundung der Oberfläche — erleichterte die richtige Lagerung der Kristalle im Kristallhalter, der in seiner Form dem Kristallquerschnitt angepaßt war (s. Fig. 3b), sehr wesentlich.

Ergebnisse.

I. Kristalle vom P_1-Typus. Zuerst wurden P_1-Kristalle untersucht. Die Drehung im Felde geschah um die Hauptachse des Kristalls, die dabei zum Felde senkrecht blieb. So blieb also die Hautspaltebene (111), eine der vier Pseudooktaederflächen des Kristalls, stets parallel zu den magnetischen Kraftlinien. Dagegen änderten die drei anderen Pseudooktaederflächen, die Nebenspaltebenen vom Typus (11$\bar{1}$), ihre relative Lage zum Felde während der Rotation. Damit war der erste Anhaltspunkt für eine weitere Unterteilung der P_1-Gruppe gegeben.

Die drei Ebenen $(11\bar{1})$ schneiden die (111)-Ebene unter Winkeln von $71^0\,35'$. Ihre Spuren in der (111)-Ebene zeigen sich als Linien, die einander unter 60^0 schneiden, also in der Hauptspaltebene ein gleichseitiges Dreieck begrenzen[1]). Denkt man sich dieses Dreieck in seiner Ebene um den Schwerpunkt gedreht, so kommt man nach 60^0 zu einer Stellung, die der Ausgangsstellung völlig entspricht.

Bei einer solchen Drehung kommen zwei Extremlagen vor. Bei der ersten ist eine der Dreieckslinien senkrecht zur Stabachse des Kristallstabes; wir wollen einen solchen Fall mit $L \perp S$ bezeichnen, einen solchen Kristall kurz mit $P_1^{\perp}$. Im zweiten Fall ist eine Linie parallel zur Stab-

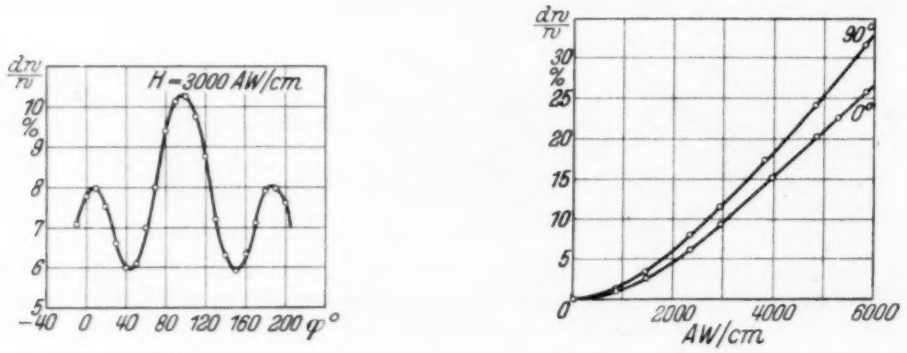


Fig. 5. $P_1^{\perp}$, K 248/31, $T = 20^0$ C.

achse, $L \parallel S$ oder kurz $P_1^{\parallel}$; das entspricht einer Drehung des Dreiecks um 30^0 gegenüber der Lage von $P_1^{\perp}$.

Die Fig. 5 zeigt das Verhalten der Leitfähigkeit eines solchen Kristalls (K 248/31) vom ersten Typus, $P_1^{\perp}$, das sich grundlegend von dem zweiten Typus, $P_1^{\parallel}$, unterscheidet.

Der obere Teil der Fig. 5 gibt bei konstanter Feldstärke $H = 3000$ AW pro Zentimeter und der Temperatur von 20^0 C die prozentische relative Widerstandsänderung bei einer Drehung um die Hauptachse wieder. In diesem wie in allen folgenden Diagrammen ist die für unsere Betrachtung wesentliche Periode diejenige, in welcher der Drehungswinkel φ von 0 bis 180^0 variiert, und welche nur, wenn es die Übersichtlichkeit des Kurvenbildes erforderte, nach oben und unten hin ergänzt wurde. $\varphi = 0^0$ bedeutet dabei die Stellung, bei der der Kristallhalter (und damit der Kristallstab selbst und die Stromrichtung) zum Magnetfeld H parallel waren; $\varphi = 180^0$ gibt die antiparallele Stellung.

---

[1]) Vgl. Schubnikow u. de Haas, l. c.

Wie man sieht, beginnt die Widerstandsänderung bei $\varphi = 0^0$ mit einem relativen Maximum, das sich bei $\varphi = 180^0$ wiederholt. (Auf die 5 bis 10^0 betragende Parallelverschiebung des ganzen Kurvenbildes relativ zur Symmetrieachse bei $\varphi = 90^0$ wird weiter unten eingegangen.) Das absolute Maximum der Kurve liegt bei $\varphi = 90^0$.

Es zeigt sich also schon hier ein grundlegender Unterschied zwischen dem Widerstandsverhalten von Ein- und Polykristallen im Magnetfeld. Während bei Polykristallen als bekannt und richtig gilt, daß die Widerstandsänderung aller Metalle mit Ausnahme der Ferromagnetika ihr Maximum bei Senkrechtstellung von Strom zu Feld ($\varphi = 90^0$), ihr Minimum bei Parallelität zwischen beiden ($\varphi = 0^0$, 180^0) erreicht, ist das für den Einkristall im allgemeinen nicht mehr der Fall. Zwar liegt in Fig. 5 noch das absolute Maximum der Kurve bei $\varphi = 90^0$; wir werden aber im nächsten Beispiel sehen, daß das bei anderen Orientierungen nicht mehr der Fall zu sein braucht. Wir werden sogar Kurven finden (z. B. Fig. 8), in denen Maxima und Minima an solchen Stellen liegen, welche in keiner Weise mehr irgendwelche ausgezeichneten Lagen zwischen Kristall und Feld charakterisieren.

Messungen an *Poly*kristallen sind daher im allgemeinen nicht geeignet, die wirklichen Gesetze der Widerstandsänderungen von Metallen in Magnetfeldern zu liefern.

Die Fig. 5a zeigt eine leichte Verschiebung gegenüber der Symmetrieachse bei $\varphi = 90^0$. Diese geringe Verschiebung tritt auch bei einigen weiteren Kurven auf. Sie ist nicht etwa eine für die magnetische Widerstandsänderung wesentliche Erscheinung, sondern einfach bedingt durch kleine Fehler in der sekundären Orientierung. Als *primäre* Orientierung sei dabei diejenige der Hauptachse oder -spaltebene relativ zum Kristallstab bezeichnet, als *sekundäre* die verschiedenen Lagen der Nebenspaltebenen bei festgehaltener primärer Orientierung. Die Fig. 5a zeigt also, daß das obenerwähnte kleine Dreieck, welches die Nebenspaltebenen aus der Hauptebene ausschneiden, nicht genau mit einer Kante senkrecht zur Stabachse lag, sondern um einen kleinen Winkel (etwa 5 bis 7^0) verdreht war.

Die nachträgliche mikroskopische Untersuchung einer frisch aufgespaltenen und geätzten Hauptebene bestätigte diese Deutung: die kleinen Dreiecke lagen alle um den betreffenden Winkel gegen die Stabachse gedreht. In manchen Fällen war es eben schwierig, primäre und sekundäre Orientierung gleichzeitig mit der gewünschten Exaktheit im Kristall wachsen zu lassen.

Die Lage (φ) der Maxima und Minima in Fig. 5a ist weitgehend unabhängig von äußeren Einflüssen. Weder eine Änderung der Feldstärke noch eine solche der Temperatur verschob die Lage der Extremwerte. So zeigt Fig. 6 die relative Widerstandsänderung von K 248/31 bei der Temperatur der flüssigen Luft. Außer der ganz beträchtlichen Steigerung der Widerstandsänderung — teilweise auf das 60fache! — bleibt das Kurvenbild unverändert. Auf einen erst bei der Fourieranalyse der Kurve sich ergebenden qualitativen Einfluß der Temperatur werden wir weiter unten eingehen.

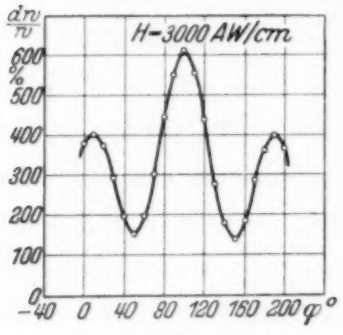


Fig. 6.
$P_1^{\perp}$, K 248/31, $T = -190^0$ C.

Fig. 5b zeigt die relative Widerstandsänderung von K 248/31 bei Zimmertemperatur, wenn der Winkel zwischen Kristall und Feld festgehalten und nur die Feldstärke variiert wurde. Die Senkrechtstellung von Strom und Feld, $\varphi = 90^0$, entspricht hier der größtmöglichen Widerstandsänderung, die Parallelstellung, $\varphi = 0^0$ dagegen *nicht* der kleinsten Widerstandsänderung. Diese würde vielmehr bei einem Winkel von etwa $\varphi = 40^0$ auftreten.

Die Form der Kurven folgt anfänglich dem von der Theorie geforderten parabolischen Gesetz, dw/w proportional zu H^2. Bei höheren Feldstärken soll nach P. Kapitza[1]) im Falle $\varphi = 90^0$ Proportionalität mit dem Felde, im Falle $\varphi = 0^0$ Sättigung, d. h. Feldunabhängigkeit eintreten. Wie sich die Kurven im Gebiet der geringsten Widerstandsänderung ($\varphi = 40^0$) bei sehr hohen Feldern verhalten würden, konnte leider in dieser Apparatur nicht untersucht werden.

Bei sehr tiefen Temperaturen haben die Kurven der Fig. 5b, wie de Haas und Schubnikow gezeigt haben, einen sehr unregelmäßigen und komplizierten Verlauf, der von der Theorie bisher nicht gedeutet werden kann.

Der zweite Typus von P_1-Kristallen, $P_1^{\parallel}$, bei dem eine der Dreiecksseiten mit der Stabachse parallel läuft und die beiden anderen mit ihr Winkel von 60^0 bilden, zeigt ein völlig anderes Kurvenbild als der $P_1^{\perp}$-Kristall. Fig. 7 zeigt die relativen Widerstandsänderungen am $P_1^{\parallel}$-Typus beim Kristall K 248/51 im konstanten Felde von $H = 3000$ AW/cm.

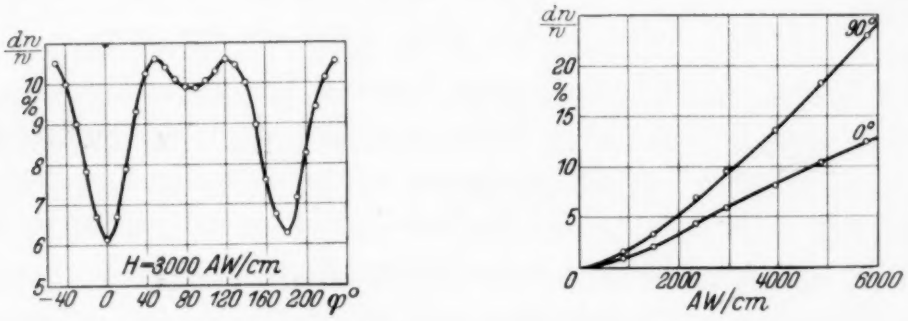
Die Widerstandsänderung beginnt bei Parallelität zwischen Strom und Feld ($\varphi = 0^0$) mit einem absoluten Minimum (im Falle $P_1^{\perp}$ hatten wir

[1]) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 358, 1928.

ein relatives Maximum) und hat bei Senkrechtstellung ein relatives Minimum (bei $P_1^{\perp}$ ein absolutes Maximum). Zwischen je zwei Minimis der Kurve liegen die beiden dem Betrage nach gleichen absoluten Maxima.

Auch die Kurven der Fig. 7 b — Widerstandsänderung bei feststehendem Kristall als Funktion der Feldstärke — zeigen gewisse Abweichungen gegenüber dem $P_1^{\perp}$-Fall, und zwar in dem Sinne, als wenn die angewendeten Feldstärken, obwohl von demselben Betrage, wesentlich höher wären als beim $P_1^{\perp}$-Kristall. So ist die Kurve für $\varphi = 90^0$ (Senkrechtstellung) schon praktisch ganz aus dem quadratisch gekrümmten Bereich herausgerückt. Bei Parallelität $\varphi = 0^0$ zeigt sich sogar schon der Wendepunkt der Kurve mit einer Krümmung zum Sättigungszweig.

Auch der $P_1^{\parallel}$-Kristall zeigt also ein wesentlich anderes Verhalten seiner Leitfähigkeit im Magnetfeld, als es der Bi-Polykristall tut. Trotzdem



a b

Fig. 7. $P_1^{\parallel}$, K 248/51, $T = 20^0$ C.

besteht die Frage zu Recht, ob nicht auch am Einkristall sich irgendwie die bisher an allen Polykristallen bestätigte Erscheinung wiederfinde, daß dw/w bei $\varphi = 0^0$ sein Minimum, bei $\varphi = 90^0$ sein Maximum hat. Es läßt sich in der Tat zeigen, daß das polykristalline Verhalten in dem des Einkristalls bis zu einem gewissen Grade zum Ausdruck kommt, und zwar auf folgende Weise:

Die Form der Kurven Fig. 5a und 7a, die sich jeweils nach 180^0 periodisch wiederholt, legte es nahe, nach den Fourierkoeffizienten der periodischen Funktion zu suchen. Die Fourieranalyse der Drehungs diagramme geschah nach der Methode von Runge[1]), indem die Koeffizienten errechnet wurden aus den Abszissen zwölf äquidistanter Punkte in Abständen von je 15^0. Dabei konnte man voraussetzen, daß der geringen Asymmetrie einiger Kurven keine physikalische Bedeutung zukam und man also jeweils Mittelwerte benutzen durfte. Dadurch vereinfachte sich die Fourieranalyse der Drehungsdiagramme sehr wesentlich, indem nur die

[1]) C. Runge, Theorie und Praxis der Reihen; 1904, S. 153.

Fourierkoeffizienten der Kosinusterme von Null verschieden waren. Die Zerlegung geschah also nach der Formel

$$dw/w = A_0 + A_1 \cos(2\pi\varphi/180) + \ldots + A_6 \cos 6\,(2\pi\varphi/180),$$

und lieferte das folgende Resultat:

K 248/31 $P_1^{\perp}$		K 248/51 $P_1^{\parallel}$	
$A_0 =$	7,7	$A_0 =$	9,2
$A_1 =$	$-1{,}35$	$A_1 =$	$-1{,}7$
$A_2 =$	1,5	$A_2 =$	$-1{,}16$
$A_3 =$	0,12	$A_3 =$	$-0{,}15$

Die weiteren Fourierkoeffizienten $A_4 - A_6$ waren in *allen* Fällen von so geringem Betrage, daß sie die Grenzen der Meßgenauigkeit nicht überragten. Sie werden daher im folgenden nicht mit diskutiert.

Der Faktor A_0 ist von geringem Interesse für unsere Betrachtungen; er gibt lediglich den mittleren Betrag der relativen Widerstandsänderung bei der betreffenden Kristallorientierung relativ zu Strom und Feld, ohne Aufschluß zu geben über die bei der Drehung auftretenden Effekte, die der Symmetrie des Kristallgitters zuzuschreiben sind.

A_1 (Frequenz I) gibt Aufschluß über die eben aufgeworfene Frage nach dem Verhalten des Polykristalls. Die A_1-Periode beginnt mit einem Minimum der Widerstandsänderung bei $\varphi = 0^0$, hat ihr Maximum bei $\varphi = 90^0$, und bei $\varphi = 180^0$ ein zweites Minimum. Sie zeigt also das Verhalten, das ein Polykristall bei der Drehung im Magnetfelde zeigen würde, wo die Variation der Widerstandsänderung lediglich auf einer Veränderung des Winkels Feld—Strom beruht, ohne daß irgendwelche Kristallsymmetrien eine Rolle spielen.

Der A_1-Term liefert uns eine Periode, die bei 180^0 Drehung des Kristalls einen Winkel von 360^0 überstreicht. Es entspricht also jeweils der Drehungswinkel φ dem Winkel $2\,\varphi$ der Fourierfrequenz. Da nun

$$\cos 2\,\varphi = 2\cos^2\varphi - 1$$

ist, so gilt der Satz:

Die Widerstandsänderung folgt, von dem konstanten Gliede abgesehen, *einem* $\cos^2$*-Gesetz!* Wir werden im folgenden sehen, daß die durch die Gittersymmetrie des Bi-Gitters bedingten Oberfrequenzen der Fourierreihe ebenfalls dem $\cos^2$-Gesetz folgen. Dabei hat man nicht mehr den Periodenwinkel φ zu betrachten, sondern als Periode gilt hier sinngemäß die Drehung von einer

Symmetriestellung des Gitters in die nächste. Unter diesem Gesichtspunkte stellt sich die ganze magnetische Widerstandsänderung des Bi als eine Summe von $\cos^2$-Gesetzmäßigkeiten dar[1]). (Verallgemeinertes *Voigt-Thomsonsches Gesetz*.)

Die nächste Periode, A_2 (Frequenz II), ist die aus der *Primär*struktur des Gitters am schwersten zu erklärende, eine Frequenz, die sich bei der Drehung des Kristalls um 180° nicht wie der erste Term einmal, sondern zweimal periodisch wiederholt. Das Bi-Gitter läßt sich nun im trigonalen oder im hexagonalen Kristallsystem beschreiben, aber in keinem von beiden tritt eine vierzählige Symmetrie auf, wie sie die Frequenz II verlangt.

Wir werden bei der Messung an Kristallen, denen systematisch kleine Mengen von Verunreinigungen hinzugefügt wurden, sehen, wie die Fourieranalyse der Kurven darauf führt, u. U. eine *sekundäre* Struktur des Bi-Gitters für die Frequenz II verantwortlich zu machen. Die Diskussion dieses zweiten Terms sei daher bis später zurückgestellt. Als wesentlich für die spätere Betrachtung sei nur schon hier hingewiesen auf das Verhältnis $A_2 : A_1$. Beim $P_1^{\perp}$-Kristall ist A_2 — dem absoluten Betrage nach — größer als A_1, beim $P_1^{\parallel}$-Typ kleiner. Bei tiefen Temperaturen scheint sich dieses Verhältnis wesentlich zu ändern. Während an K 248/31 bei Zimmertemperatur A_2 um rund 10% größer ist als A_1, ist es bei der Temperatur der flüssigen Luft (Fig. 6) um etwa 70% größer als A_1 ($A_1 = -102$, $A_2 = 173$).

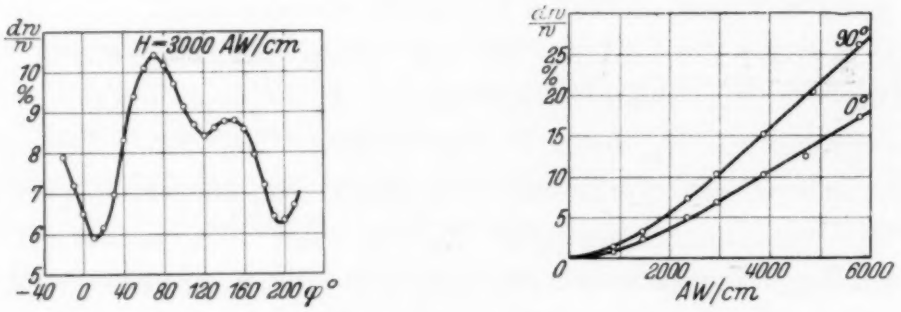
Erwähnt sei noch, daß die Periode der Frequenz II beim $P_1^{\parallel}$ gegenüber dem $P_1^{\perp}$-Fall um eine halbe Wellenlänge phaseverschoben wird — wie das Vorzeichen des A_2-Termes zeigt —, entsprechend einer Drehung des Ätzfigurendreiecks (s. oben) um 30°, die ebenfalls der Hälfte einer vollen Drehung von einer Symmetrielage zur nächsten entspricht. Das Vorzeichen des A_2-Koeffizienten ist beim $P_1^{\perp}$-Kristall stets positiv, beim $P_1^{\parallel}$ negativ, entsprechend der Tatsache, daß im ersten Fall die Kurven bei $\varphi = 0^0$ ein relatives Maximum, im zweiten Fall ein absolutes Minimum besitzen.

Sehr einfach wird die kristallographische Deutung des dritten Fourierkoeffizienten A_3, der zwar nur in relativ geringer Stärke auftritt (meistens nicht über 10% von A_1 oder A_2). Er ist bedingt durch das Ätzfigurendreieck selbst bzw. durch die Ebenen (Typus $(11\bar{1})$), deren Spuren die Dreiecksseiten sind. Die dreifache Symmetrie erscheint selbstverständlich; sie wurde von de Haas und Schubnikow schon gefunden und als Funktion von Temperatur und Feldstärke studiert. Im Fall $P_1^{\perp}$, wo also im Ausgangs-

[1]) Z. B. auch die oben zitierten Arbeiten von Schubnikow und de Haas.

zustand ($\varphi = 0^0$) eine der Dreiecksseiten senkrecht zum Felde steht, hat die zugehörige Pseudooktaederfläche $(1\,1\,\bar{1})$ eine möglichst senkrechte Stellung zum Felde eingenommen ($71^0\,35'$); das entspricht einem Maximum der Widerstandsänderung (Vorzeichen von A_3 positiv). Im $P_2^{\parallel}$-Fall mit $\varphi = 0^0$ ist die $(1\,1\,\bar{1})$-Ebene zum Felde parallel, was einem Minimum der Widerstandsänderung entspricht (Vorzeichen von A_3 negativ).

Das in Frage stehende Dreieck scheint sehr interessanten Veränderungen unterworfen zu sein, wenn Verunreinigungen einer bestimmten Metallgruppe und oberhalb einer gewissen Mindestmenge dem Bi-Kristall zugesetzt werden. Nach mündlicher Mitteilung von Prof. Goetz haben mikroskopische Untersuchungen ergeben, daß die chemischen Affinitäten an den Grenzflächen der Ätzfigur erheblich durch Einlagerungen beeinflußt werden, so daß offenbar durch polare Einlagerung neue Teilsymmetrien auftreten



a b

Fig. 8. $P_1^{\perp} \rightarrow P_1^{\parallel}$ (16^0), K 248/41, $T = 20^0$ C.

können. Es konnte leider in der vorliegenden Arbeit nicht mehr untersucht werden, ob in diesem Falle die magnetische Widerstandsänderung, die ein sehr empfindliches Kriterium für eine solche Erscheinung wäre, ebenfalls diese Teilsymmetrie zeigt.

Als letzter P_1-Kristall wurde noch ein solcher durchgemessen, dessen sekundäre Orientierung einer Mittelstellung zwischen $P_1^{\perp}$ und $P_1^{\parallel}$ entsprach. Das charakteristische Dreieck lag hier so, daß eine seiner Seiten unter einem Winkel von 16^0 zur Stabachse geneigt war. Fig. 8 zeigt die Ergebnisse am Kristall K 248/41.

Sowohl Teil a wie Teil b der Figur zeigen, im Vergleich mit den Fig. 5 und 7, daß wir in diesem Kristall einen Mitteltypus zwischen $P_1^{\perp}$ und $P_1^{\parallel}$ vor uns haben. Insbesondere ist dies in Fig. 8a ersichtlich. Nimmt man etwa den Typus $P_1^{\parallel}$ (Fig. 7) als Ausgangslage an, so hat sich in Fig. 8 das gesamte Kurvenbild nach rechts verschoben; d. h. bei Festhaltung der Hauptfrequenz (A_1-Term) sind alle Oberfrequenzen nach rechts hin ab-

gewandert. Die früheren Minima rücken an die Stellen der Maxima und umgekehrt. Setzt man andererseits *bei festgehaltener Hauptfrequenz und jeweils um richtige Beträge*[1]) *phaseverschobenen Oberfrequenzen unter Benutzung der früheren Fourieranalysen* eine solche Kurve zusammen, so erhält man einen Kurventyp, der dem von Fig. 8a ganz entspricht. Die vom $P_1^{\perp}$- und $P_1^{\parallel}$-Fall übernommenen Absolutwerte der Fourierkoeffizienten sind für den Kristall K 248/41 natürlich nur noch angenähert richtig.

Wenn man die Widerstandsänderung über 180° hinaus bis 360° verfolgt, so wiederholt sie sich in derselben Form und Größe wie im Bereich

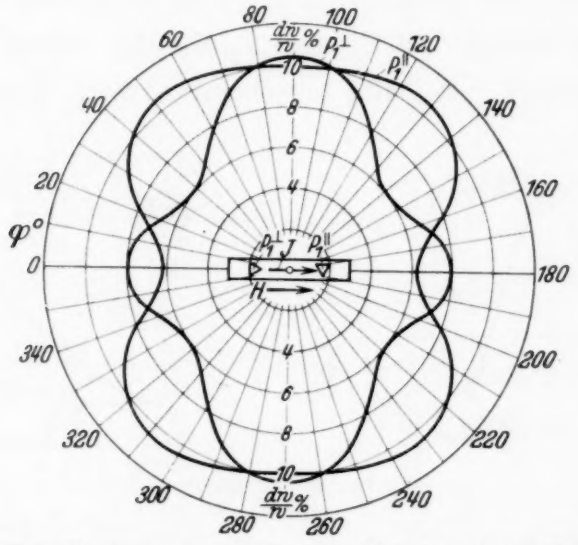


Fig. 9. Polardiagramme der Widerstandsänderung im Magnetfeld für $P_1^{\parallel}$- und $P\frac{\perp}{1}$-Bi-Einkristalle.

von 0 bis 180°. Es genügt daher im allgemeinen die Messung und Diskussion der ersten Halbdrehung. In Fig. 9 sind an je einem $P_1^{\perp}$- und $P_1^{\parallel}$-Kristall die vollständigen Drehungsdiagramme für den Bereich von 0 bis 360° aufgenommen und in polaren Koordinaten dargestellt, so daß sich geschlossene Kurvenzüge ergeben, welche die elektrischen Leitfähigkeitsänderungen eines Wismuteinkristalls, der um seine senkrecht zum Magnetfeld stehende Hauptachse gedreht wird, sehr übersichtlich darstellen. In der Mitte der Fig. 9 ist der Kristallstab angedeutet, die mit ihm sich drehende Stromrichtung J und das feststehende Magnetfeld H. Die Blickrichtung verläuft parallel zur Drehachse ((111)-Achse), also senkrecht zur Hauptspaltebene, in welcher die Ätzfigurendreiecke in den beiden Stellungen, die den $P_1^{\perp}$- und den $P_1^{\parallel}$-Typ charakterisieren, schematisch angedeutet sind.

[1]) Der jeweils richtige Betrag der Phasenverschiebung ergibt sich aus der Überlegung, daß ein Winkel von 16° zwischen Dreiecksseite und Stabachse einer Verschiebung von etwas mehr als $^1/_4$ Wellenlänge entspricht; 15° wäre *genau* $^1/_4$ Wellenlänge.

II. Kristalle vom Typus P_2 und P_3. Bei den bisherigen Messungen am P_1-Typus wurde der Kristall um seine Hauptachse gedreht, so daß die Hauptspaltebene stets parallel zum Felde blieb (s. Fig. 4). Das ist bei P_2- und P_3-Kristallen nicht mehr der Fall. Es ist aus Fig. 4 leicht ersichtlich, daß im Fall P_3 die Hauptspaltebene bei $\varphi = 0^0$ senkrecht zum Felde steht, bei $\varphi = 90^0$ parallel zum Felde; bei P_2-Kristallen ist es gerade umgekehrt. Die magnetischen Widerstandsänderungen an P_2- und P_3-Kristallen verhalten sich daher ganz anders als die am P_1-Kristall, indem Flächen, die hier wirksam waren, in ihrer Bedeutung zurücktreten, und neue Flächentypen ihren Einfluß auf die Leitfähigkeit im Magnetfeld geltend machen.

Gleich der einfachste Fall, der P_3-Kristall selbst, zeigt das völlig veränderte Kurvenbild. Fig. 10a gibt beim Kristall K 248/21 die Periode

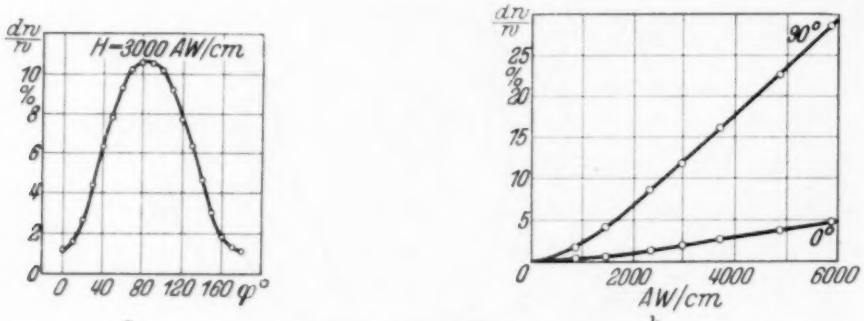


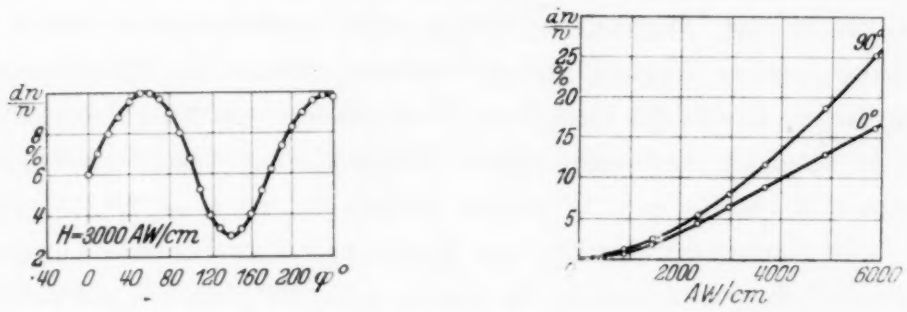
Fig. 10. $P_3^{\perp\parallel}$, K 248/21.

für φ von 0 bis 180^0 wieder. Dieser *spezielle* Fall des P_3-Kristalls ist der einzige unter allen Bi-Einkristalltypen, der die vom Polykristall her bekannten qualitativen Beziehungen direkt zeigt: Minimum der Widerstandsänderung bei Parallelstellung zum Magnetfelde, Maximum bei Senkrechtstellung. Aber dieses „einfache" Verhalten des Kristalls ist, wie wir sehen werden, ein Spezialfall der P_3-Gruppe. Es gibt auch P_3-Kristalle, die sich „unsymmetrisch" verhalten. Die Untersuchung der Übergangsreihe von Kristallen $P_3 \rightarrow P_2$ führte zur Entdeckung dieser Unsymmetrien und zu ihrer Deutung. Erwähnt sei beim P_3 noch die ganz beträchtliche Differenz der Widerstandsänderung in den beiden Fällen $\varphi = 0^0$ und $\varphi = 90^0$ (Fig. 10b). Der P_3-Kristall zeigt, verglichen mit allen anderen Typen von Bi-Kristallen, hier die größten Unterschiede seiner dw/w-Werte.

Der nächste Schritt in der Übergangsreihe $P_3 \rightarrow P_2$[1]) war ein Kristall, bei dem die Hauptachse bereits um 45^0, also um die Hälfte, in Richtung

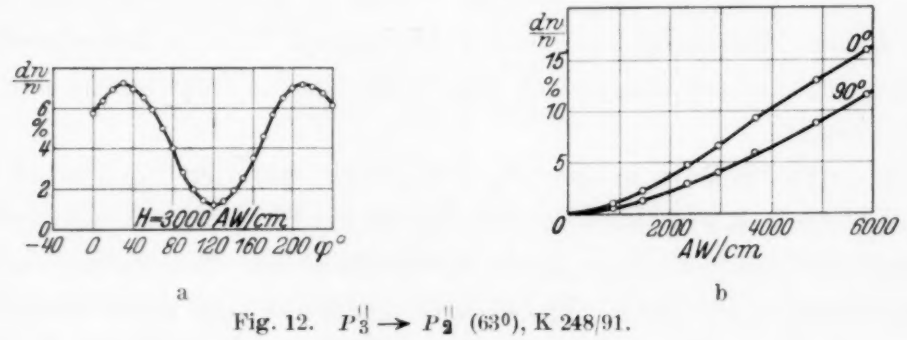
[1]) Für die Herstellung und kristallographische Bestimmung der P_3— P_2-Serie bin ich den Herren Prof. Dr. A. Goetz und Dr. A. B. Focke zu besonderem Dank verpflichtet.

nach P_2 verschoben war. Fig. 11 zeigt die Ergebnisse am Kristall K 248/81. Es ist zwar noch (Fig. 11b) dw/w für $\varphi = 90^0$ größer als für $\varphi = 0^0$; aber das Drehungsdiagramm (11a) zeigt, daß sich mit der Verschiebung der Achse und damit der (111)-Ebene auch die Extremwerte der Widerstandsänderung um — annähernd — denselben Betrag verschoben haben. Bei Senkrechtstellung der Hauptspaltebene zum Felde besitzt die Widerstandsänderung ein Minimum, bei Parallelstellung ein Maximum[1]). Es



a b

Fig. 11. $P_3^{\shortparallel} \rightarrow P_2^{\shortparallel}$ (45°), K 248/81.



a b

Fig. 12. $P_3^{\shortparallel} \rightarrow P_2^{\shortparallel}$ (63°), K 248/91.

ist also die Stellung der (111)-Ebene zum Felde ausschlaggebend für das Auftreten der Extremwerte, nicht die Stellung des Stromes.

Das bleibt auch gültig beim nächsten Schritt in Richtung P_2, einem Kristall (K 248/91), dessen Hauptachse von der P_2-Lage nur noch um 27° abwich. Fig. 12 zeigt die Ergebnisse, die nach dem Vorstehenden keiner weiteren Erläuterung bedürfen. Bemerkenswert sind nur zwei Dinge in Fig. 12b:

1. Fig. 12 stellt den zum erstenmal beobachteten Fall dar, daß die Widerstandsänderung eines Nichtferromagnetikums größer ist, wenn der Strom zum Felde parallel fließt, als wenn er senkrecht zum Felde steht. Eine solche Erscheinung ist bisher weder beobachtet noch überhaupt ver-

[1]) Man beachte den Gegensatz zur Nebenspaltebene (s. oben).

mutet worden und tritt hier einfach auf aus dem Grunde, weil der Einfluß einer Kristallfläche den der Stromrichtung zum Felde überwiegt.

2. Die Kurve für $\varphi = 0^0$ zeigt deutlich einen Wendepunkt in Richtung zur Sättigung. Es wurde oben gesagt, daß Kapitza ganz allgemein für den Fall $\varphi = 0^0$ an Bi-Kristallen Sättigung findet. Andererseits soll, ebenfalls nach Kapitza, für den Fall $\varphi = 90^0$ die Kurve nach dem anfänglich quadratischen in den mit H proportionalen Teil übergehen, d. h. geradlinig weiter ansteigen. Das müßte, wenn die Annahmen richtig sind, notwendig zu einer Überschneidung unserer Kurven für $\varphi = 0^0$ und 90^0 in Fig. 12b führen. Ist aber die Kurve 12a in der Lage ihrer Extremwerte von der Feldstärke unabhängig (s. oben), so *kann* eine solche Überschneidung nicht stattfinden: es wird immer dw/w für $\varphi = 0^0$ größer bleiben als für $\varphi = 90^0$. Wenn jetzt für $\varphi = 0^0$ Sättigung eintritt, wie Kapitzas Experimente beweisen, so wird — bildlich gesprochen — die Kurve $\varphi = 90^0$ ebenfalls gezwungen, zu einer Sättigung umzubiegen. Dieser Befund würde im Sinne der Sommerfeldschen Elektronentheorie liegen. Danach sollen nämlich[1]) die galvanomagnetischen Erscheinungen für alle Winkel φ qualitativ das gleiche Verhalten zeigen: Sättigung bei hohen Feldstärken. Eine experimentelle Entscheidung über diesen Punkt läßt sich leider nur bei Anwendung sehr hoher Felder bringen.

Der letzte Schritt in der $P_3 - P_2$-Serie war der P_2-Kristall selbst. Man sollte nach den Ergebnissen der Fig. 10 bis 12 erwarten, daß im P_2-Fall bei 0 und 180^0 Maxima auftreten, bei 90^0 ein Minimum, da in diesen Stellungen die Hauptspaltebene (111) parallel bzw. senkrecht zum Felde steht. Überraschenderweise wird diese Erwartung nicht erfüllt. Das zeigt Fig. 13. Die Extrema sind noch um 10 bis 20^0 von den erwarteten Lagen entfernt. Trotzdem die Hauptspaltebene um 27^0 gegenüber dem vorhergehenden Fall gedreht worden ist, sind die Extremwerte nur um rund 10^0 verschoben.

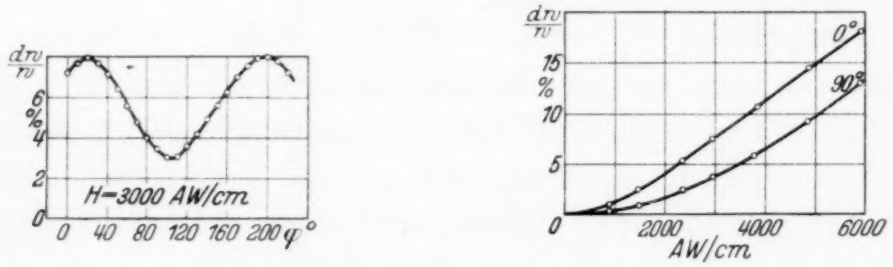
Die Verschiebung der Maxima und Minima um annähernd 20^0 von der erwarteten Lage erwies sich als unabhängig von der Richtung von Strom und Magnetfeld. Sie zeigte aber eine andere Abhängigkeit, die zu ihrer Aufklärung führte. Wenn man den Kristall in dem Kupferbehälter um seine Längsachse um 180^0 drehte und dann wieder maß, so wickelte sich jetzt nur dann dasselbe Kurvenbild ab wie in Fig. 13, wenn man die Drehrichtung im Magnetfeld entgegengesetzt wie bisher wählte. Blieb die Drehrichtung dagegen die gleiche wie früher, so war das neue Kurvenbild gegen-

[1]) N. H. Frank, ZS. f. Phys. **60**, 682, 1930; **64**, 650, 1930.

über dem von Fig. 13a um etwa 40° nach links verschoben, oder genauer, es war die neue Kurve das an der 0°-Achse gespiegelte Bild der alten.

Neben dieser Beobachtung führte zur Deutung der Asymmetrien noch eine andere Überlegung, die zunächst hier besprochen sei. Wir greifen dazu zurück auf Fig. 4:

Die Kristallserie $P_3 - P_2$ wurde gezüchtet von einem P_3-Kristall aus. Durch eine kleine Drehung des P_3-Impfkristalls aus der Längsachse des neu zu züchtenden Kristalls wurde zunächst der erste Schritt in Richtung P_2 getan. Dieser Kristall lieferte einen neuen Impfkristall, mit dem nach demselben Verfahren ein weiterer Schritt in Richtung P_2 getan wurde usf. Auf diese Weise entstand die Serie $P_3 - P_2$ mit P_3 als Stammvater. Bis auf eine Ausnahme! Der P_2-Kristall selbst ließ sich nämlich einfacher



a b

Fig. 13. $P\frac{\perp}{2}$, K 248/101.

züchten, wenn als Impfkristall ein P_1-Kristall, 90° um seine Längsachse gedreht, benutzt wurde. Auf diese Weise waren P_2-Kristalle bisher meistens hergestellt worden, und so wurde solch ein „vorrätiger" P_2-Kristall in die $P_3 - P_2$-Serie eingereiht, natürlich von demselben Ausgangsmaterial wie die anderen Kristalle der Serie.

Bei der kristallographischen Analyse der Impfkristalle zeigte sich nun der Grund für die Asymmetrie des P_2-Kristalls und die oben besprochene spiegelbildliche Verschiebung. Er lag in der Stellung des Ätzfigurendreiecks, das schon im P_1-Fall die beiden verschiedenen Typen, $P_1^{\perp}$ und $P_1^{\parallel}$, ausgezeichnet hatte.

Im P_3-Kristall war die Lage dieses Dreiecks im allgemeinen so (vgl. Fig. 4), daß *eine* Dreiecksseite zur Hypothenuse des Troges parallel lag, *eine* Dreieckshöhe also mit der Halbierenden des rechten Winkels zusammenfiel. Bei dem oben beschriebenen Übergang zum P_2-Kristall würde jene Dreiecksseite in eine Parallellage zur Stabachse kommen.

Im P_1-Kristall dagegen war die natürliche Wachstumsorientierung der $P_1^{\perp}$-Typ, bei dem *eine* Dreiecksseite zur Stabachse senkrecht liegt.

Wird ein solcher Kristall um 90° zu einem P_2-Kristall gedreht, so ist jetzt die Lage der betreffenden Dreiecksseite senkrecht zur Stabachse. Das ist aber gerade das Gegenstück zu dem aus P_3 gewonnenen P_2. Und hierin liegt auch die Diskrepanz begründet zwischen der Fig. 13 und den übrigen Kurven der $P_3 - P_2$-Serie. Ebenso wie beim P_1-Typus müssen wir beim P_2 zwischen $P_2^{\perp}$ und $P_2^{\parallel}$ unterscheiden. Beim P_3 erschien diese Unterteilung zunächst sinnlos, da hier mit der Fläche des Dreiecks auch jede seiner

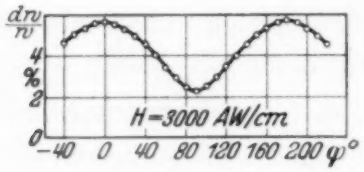


Fig. 14.
$P_2^{\perp}$, K 248/51; ($P_1^{\parallel}$-Kristall in $P_2^{\parallel}$-Lage).

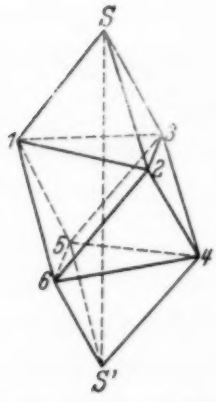


Fig. 16. Elementarkörper des Bi-Gitters.

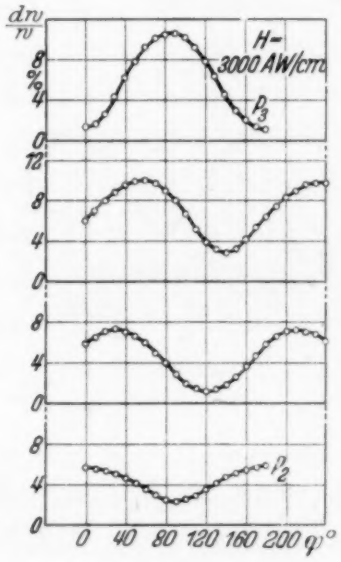


Fig. 15. $P_3^{\parallel} - P_2^{\parallel}$-Serie.

Seiten senkrecht zur Stabachse liegt. Züchtet man aber vom P_3 aus einen P_2-Kristall, so ist dies ein $P_2^{\parallel}$, der wohl zu unterscheiden ist von dem aus einem P_1 ($P_1^{\perp}$) entstandenen $P_2^{\perp}$.

Damit war gezeigt, daß der in die Serie gehörige P_2-Kristall entweder ganz vom P_3 gezüchtet werden mußte oder von einem $P_1^{\parallel}$. Der in letzterer Weise erhaltene $P_2^{\parallel}$ verhielt sich nun auch durchaus normal. Fig. 14 zeigt seine magnetische Widerstandsänderung (K 248/51). Die Extremwerte liegen exakt an den zu erwartenden Punkten bei 0, 90 und 180°; die Anomalien des $P_2^{\perp}$-Typus (Fig. 13) sind ganz verschwunden.

In Fig. 15 sind die Drehungsdiagramme der ganzen $P_3 - P_2$-Serie zusammengestellt. Man sieht die charakteristische Verschiebung des Kurvenbildes durch die Serie hindurch, entsprechend der Verschiebung der (111)-

Achse- bzw. -Ebene. Auch der Maximalbetrag der Widerstandsänderung nimmt in regelmäßiger Weise in der Richtung $P_3 \rightarrow P_2$ ab und zeigt dabei ein völliges Parallelgehen sowohl zum spezifischen elektrischen Widerstand des Bi wie auch zu seiner magnetischen Suszeptibilität. Es bleibt jetzt nur noch quantitativ aufzuklären, woher die oben beobachtete Erscheinung stammt, daß die Extremwerte der Widerstandsänderung bei einem $P_2^{\perp}$-Kristall um etwa 20^0 verschoben sind.

Zu dem Zwecke müssen wir den Elementarkörper des Bi-Gitters betrachten (Fig. 16). Die (111)-Achse steht in der Figur vertikal. Die beiden Dreiecke 123 und 456 sind die vielbesprochenen Ätzfiguren in der Hauptspaltebene (111). Über jedem Dreieck erhebt sich eine dreiseitige Pyramide mit der Spitze S bzw. S' und den Pyramidenwänden $S\,12$ usw. Die Fläche $S\,12$ bzw. die ganze Ebene $S\,162$ ist eine Nebenspaltebene $(11\bar{1})$. Von S und S' gehen je drei solcher $(11\bar{1})$-Ebenen aus.

Bei P_1-Kristallen haben wir jetzt den Fall vor uns, daß die Achse des Kristallstabes senkrecht zu SS' steht. Wird diese primäre Orientierung festgehalten, so kommen wir bei Drehung des Elementarkörpers um die SS'-Achse (111) zu den beiden Fällen des $P_1^{\perp}$- und $P_1^{\shortparallel}$-Typus. Die Drehung im Felde erfolgt dabei ebenfalls um die SS'-Richtung.

Anders bei P_2-Kristallen. Hier stehen zwar auch Stabachse und (111)-Achse aufeinander senkrecht, die Drehung im Felde erfolgt aber um eine dritte, auf jenen beiden vertikal stehende Achse, in der Fig. 16 also etwa um die Vertikale auf der Zeichenebene, wo die Stabachse in Richtung links-rechts laufen möge, ebenso wie die Feldrichtung. Dreht man jetzt den Elementarkörper um die festgehaltene (111)-Achse, so erhält man die beiden Fälle $P_2^{\shortparallel}$ und $P_2^{\perp}$. Im ersten liegt eine Dreiecksseite, etwa 12, parallel zur Stabachse (d. h. auch parallel zur Zeichenebene), im zweiten senkrecht dazu. Und für diesen letzten Fall sieht man nun aus der Figur leicht, woher die beobachtete Verschiebung von etwa 20^0 der Kurven für $P_2^{\perp}$ rührt. Es liegt in unserer Figur der Elementarkörper dann gerade so, daß wir bei vertikaler Blickrichtung längs der Linie 12 sehen, also auf die $(11\bar{1})$-Ebene $S\,162$ *keine* Aufsicht haben. Wird der Körper jetzt im Felde gedreht — etwa in einer Richtung entgegengesetzt dem Uhrzeigersinne; S geht nach links, S' nach rechts — so sieht man, daß die Ebene $S\,162$ (und ebenso $S'\,435$) nach einer kleinen Drehung in eine zum Feld vertikale Lage kommt und nach weiteren 90^0 in eine Parallellage. Der Betrag der ersten Drehung ist direkt gegeben durch das Komplement zum Neigungswinkel α der Haupt- und Nebenspaltebene (123 und $S\,12$). Dieser Winkel α

beträgt 71° 35′, sein Komplement also 18° 25′. Der aus unseren Messungen sich ergebende Betrag von 17 bis 20° steht also mit diesem Ergebnis in bester Übereinstimmung[1]).

Die vier anderen Ebenen vom Typus $(11\bar{1})$ kommen bei der Drehung nicht in solch ausgezeichnete Lagen zum Feld, geben also keinen Anlaß zu Besonderheiten der Widerstandsänderung. Dasselbe ist auch der Fall beim $P_2^{\parallel}$-Typ. Hier liegt die Kante 12 *in* der Zeichenebene, bei einer Drehung im Felde kommt daher keine der $(11\bar{1})$-Ebenen zu Extremlagen. Daher sind hier Maxima und Minima der Kurve unverschoben, bei 0 und 90°.

Wenn also in P_2-Kristallen eine $(11\bar{1})$-Fläche bei einer speziellen Lage zum Feld die Widerstandsänderung charakteristisch beeinflussen kann, so sollte man erwarten, daß diese Möglichkeit auch für den P_3-Kristall bestünde. Das ist in der Tat der Fall. Der bisher untersuchte P_3-Kristall (Fig. 10) war wie gesagt ein solcher, bei dem die eine Dreiecksseite (12) parallel zur Zeichenebene (Fig. 16) lag. Wir wollen diesen Kristalltyp mit $P_3^{\parallel}$ bezeichnen. Dann erfolgt die Drehung im Felde so, daß keine der $(11\bar{1})$-Ebenen besonders hervortritt. Ist aber die Kante 12 senkrecht zur Zeichenebene, $P_3^{\perp}$, so haben wir einen analogen Fall vor uns, wie beim $P_2^{\perp}$. Die $(11\bar{1})$-Ebene S 162 wird nach einer Drehung von 18° 25′ in eine Parallellage zum Felde kommen, nach weiteren 90° zu einer Senkrechtstellung; sie sollte also in demselben Sinne wie bei $P_2^{\perp}$ zu einer Asymmetrie der Kurve Anlaß geben.

Diese Asymmetrie wurde in der Tat gefunden, wie die Kurven der Fig. 17a zeigen. Hier ist die $P_3^{\parallel}$-Kurve gestrichelt eingezeichnet. Die $P_3^{\perp}$-Kurve zeigt wieder die Erscheinung der Spiegelung an der 0°- oder 90°-Achse, wenn der Kristall vorher um 180° um seine Stabachse gedreht worden war. Die Verschiebung der Extremwerte beim $P_3^{\perp}$-Typus beträgt aber nicht mehr ganz 18° 25′, sondern nur noch etwa 10°. Hier macht sich beim P_3 der besonders starke, die Maxima und Minima bedingende Effekt der (111)-Ebene in dem Sinne geltend, daß es zu einer Mittelbildung des Einflusses der (111)- und der $(11\bar{1})$-Ebene kommt, also zu einem Winkel zwischen 0° und 18° 25′, wie ihn die Figur zeigt. Beim P_2-Typ ist das nicht in dem Maße der Fall (Fig. 17b). Ist doch beim $P_2^{\parallel}$-Kristall die maximale Widerstandsänderung nur etwa 150% der minimalen, beim $P_3^{\parallel}$ dagegen

[1]) Wird der Kristall vor seiner Drehung im Felde um seine Stabachse um 180° gedreht, so wird S mit S' vertauscht, und es muß nun die Drehung im Felde natürlich in entgegengesetztem Sinne erfolgen, um nach etwa 20° wieder die Extremlage zu erreichen. Genau dieses Ergebnis lieferten aber unsere Kurven.

etwa 1000%! Das zeigt den wesentlich höheren Einfluß der (111)-Ebene im P_3-Kristall gegenüber dem P_2.

Die Kurven der P_3 — P_2-Gruppe wurden ebenso wie die der P_1-Gruppe analysiert, um die wichtigsten Oberfrequenzen zu finden. Beim $P_3^{\shortparallel}$-Kristall war das Ergebnis sehr einfach:

$$A_0 = \quad 6{,}04 \qquad A_1 = 4{,}86$$
$$A_2 = -0{,}20 \qquad A_3 = 0{,}08$$

Von dem für uns uninteressanten A_0-Term abgesehen ist also lediglich A_1 von entscheidendem Einfluß auf den Kurvenverlauf. Das bedeutet aber

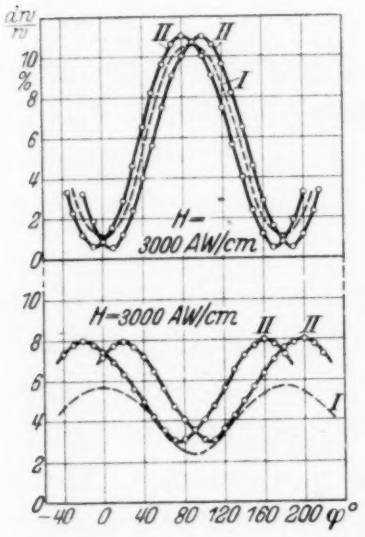


Fig. 17. a) P_3, K 248/21; Kurve I in $P_3^{\shortparallel}$-Lage, Kurven II in $P_{\frac{1}{3}}$-Lage. b) P_2-Kristalle; Kurve I $P_2^{\shortparallel}$, K 248/51, Kurven II $P_{\frac{1}{2}}$, K 248/101.

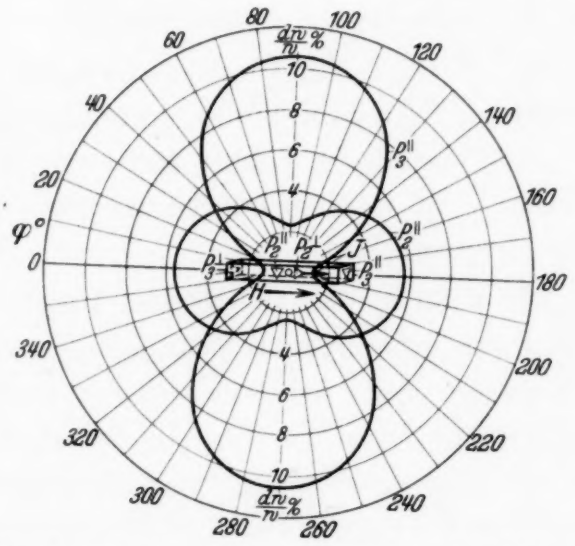


Fig. 18. Polardiagramme der Widerstandsänderung im Magnetfeld für $P_2^{\shortparallel}$- und $P_3^{\shortparallel}$-Bi-Einkristalle.

wieder wie oben, daß *die Widerstandsänderung des* Bi-*Einkristalls in einer Ebene durch die* (111)-*Achse nach einem* $\cos^2$-*Gesetz verläuft, ebenso wie die spezifische Leitfähigkeit oder die magnetische Suszeptibilität!* (*Voigt-Thomsonsches Gesetz.*)

Die Fourieranalyse des $P_2^{\shortparallel}$ ergab folgende Resultate (die Werte sind in diesem Fall nur Relativwerte):

$$A_0 = \quad 37{,}7 \qquad A_1 = 11{,}1$$
$$A_2 = -1{,}25 \qquad A_3 = \quad 0{,}66$$

Die charakteristische Frequenz I ist also auch hier wieder maßgebend als $\cos^2$-Gesetzmäßigkeit. Man sieht aber schon an der Kurve des $P_2^{\shortparallel}$ (Fig. 14), daß die Maxima breiter sind als die Minima, daß also Oberfrequenzen vorhanden sein müssen, wie sie die Analyse auch ergibt. A_3 wird wieder durch

die dreifache Symmetrie des Gitters verständlich. A_2 dagegen, von etwa doppelt so hohem Betrage, ist ebenso wie bei der P_1-Gruppe aus der primären Struktur des Bi-Gitters nicht zu erklären. Wir wollten diese Frequenz bis zur Diskussion der Kristalle mit Verunreinigungen zurückstellen.

Fig. 18 gibt als Abschluß der $P_3 - P_2$-Gruppe die vollständigen Polardiagramme in derselben Weise wieder, wie es bei der P_1-Gruppe geschehen war. Die Kurven der Fig. 18 gelten für den $P_2^{\parallel}$- bzw. $P_3^{\parallel}$-Typus, die symmetrisch zur Nullachse liegen. In der Mitte des Diagramms ist wieder der Kristallstab eingezeichnet, und in der jeweiligen Hauptspaltebene die verschiedenen Lagen des Ätzfigurendreiecks, das die Unterscheidung zwischen dem $P^{\perp}$- und dem $P^{\parallel}$-Typus bedingt.

III. Kristalle mit Verunreinigungen. Die im letzten Teil der Arbeit untersuchten Kristalle mit Verunreinigungen waren vom Typus P_1. Die $P_2 - P_3$-Kristallserie konnte leider aus Zeitmangel nicht mehr gemessen werden. Die Untersuchungen darüber werden demnächst von anderer Seite fortgesetzt.

Die kürzlich hier am Institut ausgeführte Arbeit von A. Goetz und A. B. Focke (im Druck) hatte gezeigt, daß Verunreinigungen, wenn sie systematisch nach Art und Menge dem Bi-Einkristall zugesetzt werden, sich in einer solchen Weise auf die elektrische Leitfähigkeit und insbesondere auf die diamagnetischen Suszeptibilitäten der verschiedenen Kristallrichtungen auswirken, daß man die zugesetzten Fremdmetalle an Hand des periodischen Systems der Elemente in zwei Gruppen einteilen kann[1]): Die links vom Bi stehende Gruppe (Sn, Pb usw.) und die rechtsstehende Gruppe (Te, Se usw.). Man kann dabei annehmen, daß die Fremdatome der einen Gruppe von Metallen ganz bestimmte Ebenen des Bi-Gitters bevorzugen, die der anderen Gruppe andere Ebenen. Solange die Zahl der Fremdmetallatome im Vergleich zu der der Bi-Atome ein bestimmtes Verhältnis nicht übersteigt, bleiben sie in den ihnen zukommenden Ebenen. Wird das Verhältnis überschritten, so dringen die fremden Atome auch in solche Ebenen ein, die ihnen an sich zunächst nicht zukommen.

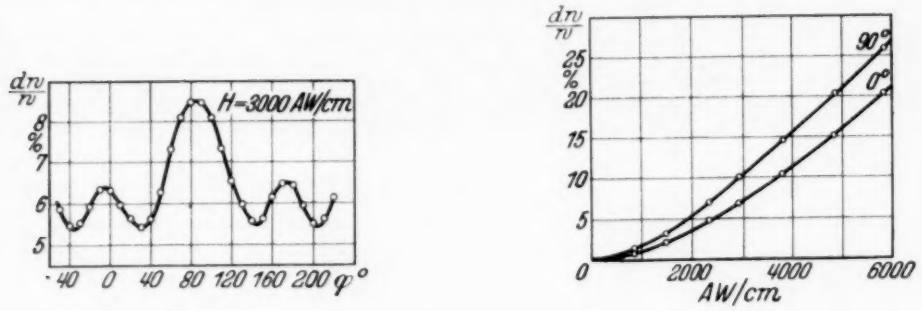
Sobald das letztere eintritt, werden die charakteristischen Wirkungen einer speziellen Verunreinigung natürlich verwischt. Das kritische Verhältnis Fremdmetall: Bi ist meistens sehr klein; so z. B. für Sn 0,03 Atom-%.

---

[1]) Nach brieflicher Mitteilung von Prof. Goetz haben Messungen von Goetz und Wolf über Magnetostriktion von Bi-Kristallen zu der gleichen Unterscheidung geführt.

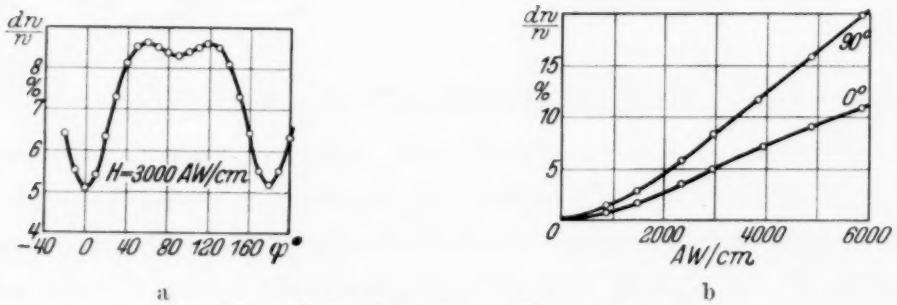
für Te 0,09 Atom-%. Mit diesen *kritischen* Beträgen an Verunreinigungen wurden die folgenden Messungen ausgeführt.

Die Fig. 19 und 20 zeigen die magnetische Widerstandsänderung zweier mit je 0,03 Atom-% Sn verunreinigten P_1-Kristalle vom Typus $P_1^{\perp}$ und $P_1^{\parallel}$, qualitativ ist das Bild das gleiche wie beim reinen Bi-Kristall (vgl. Fig. 5 und 7). Auch hier erweckt der $P_1^{\parallel}$-Typus (20b) den Anschein, als ob die



a b

Fig. 19. $P_1^{\perp}$, K 293/21 (Bi + 0,03 Atom-% Sn).



a b

Fig. 20. $P_1^{\parallel}$, K 293/31 (Bi + 0,03 Atom-% Sn).

zur Anwendung gekommenen Feldstärken wesentlich höher gewesen wären als beim $P_1^{\perp}$-Kristall.

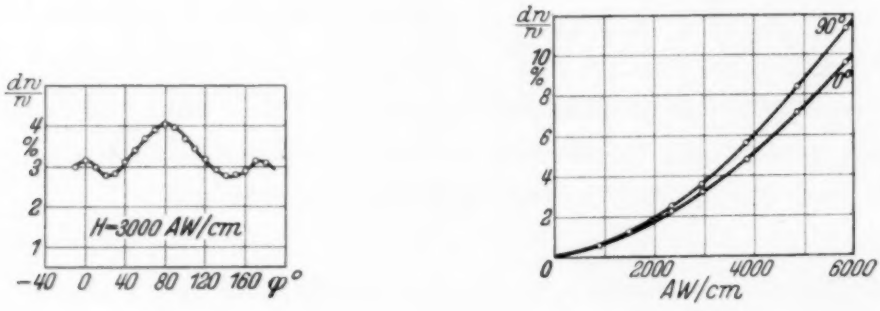
Bei der Fourieranalyse ergaben sich aber die wesentlichen Unterschiede gegenüber dem reinen Bi-Kristall. Die Analyse ergab für:

K 293/21 $P_1^{\perp}$	K 293/31 $P_1^{\parallel}$
$A_0 = 6{,}6$	$A_0 = 7{,}5$
$A_1 = -1{,}15$	$A_1 = -1{,}5$
$A_2 = 0{,}87$	$A_2 = -0{,}81$
$A_3 = 0{,}81$	$A_3 = -0{,}1$

Dem Vorzeichen nach also wieder das gleiche Bild der Frequenzverteilung wie beim reinen Bi-P_1. Die absoluten Werte der Koeffizienten lassen sich natürlich mit denen des reinen Bi nicht vergleichen, da wir zu wenig Quantitatives aussagen können über den Einfluß von Verunreini-

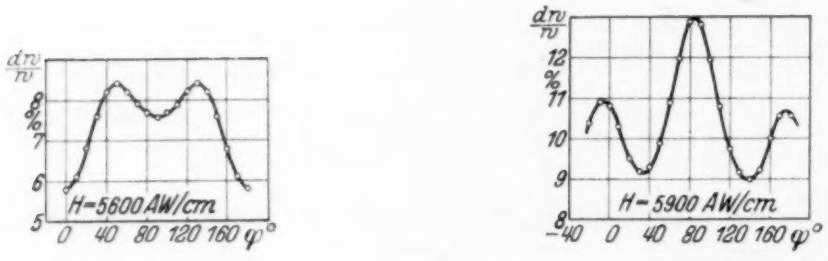
gungen auf die Elektronenbewegung im Kristallgitter. Allgemein sehen wir, daß die Verunreinigungen die magnetische Widerstandsänderung wesentlich herabdrücken. Um aber doch etwas Spezielles aussagen zu können über den Einfluß der Verunreinigungen auf die verschiedenen Frequenzen der Analyse, bleibt uns das Mittel, die Beträge der Fourierkoeffizienten eines Kristalls miteinander zu vergleichen und dann zu sehen, wo die Verunreinigung in besonderer Weise sich geltend gemacht hat.

Bei dem konstanten Gliede A_0 ist ein solcher *charakteristischer* Einfluß offenbar nicht zu erwarten, sondern nur die *allgemeine* Abnahme des Be-



a b

Fig. 21. $P_1^{\perp}$, K 243/11 (Bi + 0,09 Atom-% Te).



a b

Fig. 22. Bi + 0,09 Atom-% Te; a) $P_1^{\parallel}$, K 295/11, b) $P_1^{\perp}$, K 243/11.

trages. Ebensowenig ist ein solcher Einfluß bei A_1 zu erwarten; A_1 ist das Prototyp des Polykristalls und zeigt ebenfalls wie A_0 nur die allgemeine Abnahme um 10 bis 15% gegenüber reinem Bi.

Ganz anders dagegen bei A_2. Die Amplitude der Frequenz II erfährt eine ganz wesentliche Änderung durch die Anwesenheit des Fremdmetalls, und zwar eine starke Abnahme gegenüber A_1. Das Verhältnis $A_2 : A_1$ des verunreinigten zu dem des reinen Bi-Kristalls wollen wir zunächst — die Berechtigung wird sich später zeigen — als Maß für den gesuchten *charakteristischen* Einfluß des Fremdmetalls ansprechen. An Hand dieses Verhältnisses werden wir nämlich bezüglich der magnetischen Widerstands-

änderung — ebenso wie Goetz und Focke bezüglich der magnetischen Suszeptibilitäten (s. oben) — zu einer Trennung der Metalle links und rechts von der Bi-Spalte des periodischen Systems der Elemente gelangen. Vor der Diskussion darüber sei aber neben dem Sn noch ein Beispiel der anderen Gruppe von Verunreinigungen gebracht. Fig. 21 und 22 zeigen die magnetische Widerstandsänderung eines mit 0,09 Atom-% Te verunreinigten Bi-Kristalls. Die Schwankung der Widerstandsänderung bei der Drehung des Kristalls im Felde ist ganz wesentlich kleiner (Fig. 21a) als bei reinem oder Sn-haltigem Bi; sie beträgt am K 243/11 in Fig. 21a nur etwa 1%. Die Fourieranalyse lieferte folgendes Resultat (Relativwerte):

K 243/11 $P_1^{\perp}$	K 295/11 $P_1^{\parallel}$
$A_0 = 10{,}45$	$A_0 = 7{,}5$
$A_1 = -1{,}0$	$A_1 = -0{,}8$
$A_2 = 1{,}33$	$A_2 = -0{,}83$
$A_3 = 0$	$A_3 = -0{,}1$

Die Frequenzverteilung (Phasenverschiebung) ist wieder die dem $P^{\perp}$- bzw. $P^{\parallel}$-Typ zukommende. Das Verhältnis $A_2 : A_1$ dagegen hat hier Werte, die, verglichen mit denen des reinen Bi, gerade im umgekehrten Sinne verschoben sind, wie beim Sn-Kristall. Während dort $A_2 : A_1$ kleiner geworden war, ist es hier gewachsen. In Tabelle I sind die absoluten Beträge dieser Verhältnisse zusammengestellt.

Tabelle 1.

Verhältnisse $A_2 : A_1$ der Fourierkoeffizienten.

	$P_1^{\perp}$	$P_1^{\parallel}$
Bi + 0,03 Atom-% Sn	0,76	0,54
Bi	1,11	0,70
Bi + 0,09 Atom-% Te	1,33	1,04

Wir sehen hier den *charakteristischen* Einfluß der verschiedenen Metallverunreinigungen im Bi-Gitter, der im Kurvenbild der magnetischen Widerstandsänderung nicht direkt zum Ausdruck kommt. Der Koeffizient A_2 ist es, den die Verunreinigungen neben ihrem allgemeinen Einfluß speziell beeinflussen. Bei Anwesenheit von Sn wird A_2 verkleinert, bei Te vergrößert in seinem Verhältnis zu A_1. Diese Beziehung gilt nicht nur für Sn und Te,

sondern wurde auch für andere Metalle dieser beiden Gruppen bestätigt. Sie stellt den *charakteristischen* Einfluß der beiden Metallgruppen auf die magnetische Widerstandsänderung des Bi dar. An diese Tatsache muß sich die bisher zurückgestellte Diskussion der Frequenz II anschließen, die aus der Primärstruktur des Bi-Gitters nicht ohne weiteres zu erklären war[1]).

Für die Sekundärstruktur eines Kristallles ist bisher unseres Wissens noch kein einwandfreier experimenteller Beweis erbracht. Wir wissen, daß sich Verunreinigungen höchstwahrscheinlich in den Sekundärebenen ausscheiden[2]). Wir wissen auch speziell am Bi-Kristall, daß *eine* der Sekundärgitterebenen, in welche Verunreinigungen hineingehen, eine (111)-Ebene ist. Andere Verunreinigungen bevorzugen andere Ebenen der Sekundärstruktur. Wo diese anderen Ebenen liegen, hat bisher nicht festgestellt werden können. Auch aus unseren Messungen ergibt sich darüber kein zwingender Schluß. Immerhin ist das Auftreten der vierfachen Symmetrie (Frequenz II) bei der sechsfachen Symmetrie des primären Bi-Gitters einigermaßen erstaunlich. In magnetischen Messungen ist diese vierfache Symmetrie bisher nicht gefunden worden. Es sind weitere Untersuchungen darüber im Gange, ob und inwieweit die Frequenz II durch sekundäre Strukturen bedingt ist.

Schluß.

In den Messungen von A. Goetz und A. B. Focke machte sich der Einfluß von Verunreinigungen in der Weise geltend, daß die magnetischen Suszeptibilitäten parallel und senkrecht zur (1 1 1)-Achse in entgegengesetztem Sinne beeinflußt wurden. Die gestrichelten Kurven in Fig. 23, die der

---

[1]) Es existiert zwar eine Eigenschaft des primären Gitters, die formal eine der Frequenz II entsprechende 90°-Symmetrie zeigt, aber für die Deutung der Widerstandsänderung kaum in Frage kommt (vgl. Fig. 16). Die quadratische Fläche 2356 ist eine der Basisflächen des Pseudooktaeders 1—4. Der Strom fließt stets senkrecht zu zweien ihrer Kanten. Diese beiden Kanten stehen also auch im Falle $\varphi = 0^0$ immer senkrecht zum Magnetfeld. Nach einer Drehung um 90° stehen wieder zwei Kanten dieser Basisfläche senkrecht zum Feld, diesmal aber die beiden anderen. Nach 180° ist der Prozeß zweimal abgelaufen, entsprechend einer Frequenz II. Dieser Formalismus tritt bei jeder der drei benutzten Kristalltypen (P_1, P_2 und P_3) auf. Er ist aber, solange nur Linien und keine Flächen in Betracht gezogen werden können, für die Elektronenbewegung unwesentlich.

[2]) Das ist ein weiterer Grund, welcher uns die Ursache der durch Verunreinigungen stark beeinflußbaren Frequenz II in der sekundären Struktur suchen läßt.

Goetz- und Fockeschen Arbeit entnommen sind, beziehen sich auf mit Te verunreinigte Bi-Kristalle. $\chi_{\parallel}$ wächst, $\chi_{\perp}$ nimmt ab, entsprechend der Tatsache, daß Te sich in den (111)-Sekundärebenen absetzt. Man sieht, wie der Einfluß der ersten Fremdatome wesentlich höher ist als derjenige der später zugesetzten.

Die ausgezogenen Kurven geben die magnetische Widerstandsänderung für ebensolche Kristalle, und zwar entspricht Kurve I dem $\chi_{\perp}$, Kurve II dem $\chi_{\parallel}$. Von einem entgegengesetzten Verhalten der Widerstandsänderung in beiden Fällen, wie es χ zeigt, ist keine Rede. Verunreinigungen bewirken *generell* eine Abnahme von dw/w. Das gilt auch für Zusätze von anderen Metallen. Aber der Einfluß des ersten Fremdatoms gegenüber späteren ist bei dw/w weitaus größer als bei χ. Dabei hat man auch für χ die *prozentualen* Änderungen zu betrachten, wodurch der Kontrast noch größer wird, als ihn das Kurvenbild erscheinen läßt. Zwischen dem kritischen Betrage von 0,09 Atom-% Te und reinem Bi schwankt z. B. im Fall I dw/w um 340%, das zugehörige χ dagegen nur um 13%; dw/w im Fall II um 540%, das zugehörige χ um 12%. Noch viel krasser wird dieses Verhältnis bei höherem Te-Zusatz, wo die Widerstandsänderung unter Umständen um mehrere 1000% schwanken kann!

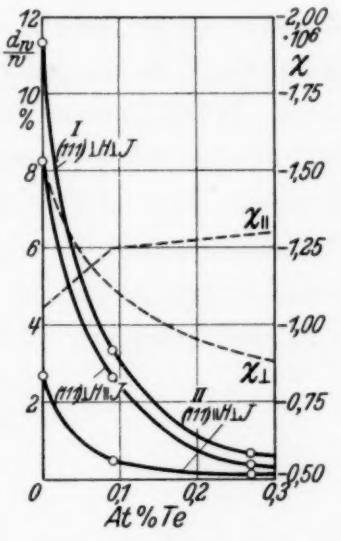


Fig. 23.
Einfluß von Verunreinigungen auf die magnetischen Suszeptibilitäten und die elektrischen Leitfähigkeiten von Bi-Einkristallen.

Die Messung der elektrischen Widerstandsänderung im Magnetfeld ist daher eine bei weitem empfindlichere Methode zur Feststellung von Verunreinigungen als die direkte magnetische Messung.

Wir sehen ferner in den vorstehenden Messungen, daß alle zur Strukturbestimmung wichtigen Kristallflächen sich in der Widerstandsänderung in irgendeiner charakteristischen Weise geltend machen. Zum mindesten trifft das für alle diejenigen Flächen zu, die man kennen muß, um den Elementarkörper des Kristalls zu bestimmen. Direkte elektrische und magnetische Messungen liefern diese Flächen nicht.

Man könnte daher daran denken, die magnetische Widerstandsänderung als Hilfsmittel zur Kristallbestimmung zu verwenden. Diese Art der Kristalluntersuchung ist zwar den optischen Methoden im allgemeinen

nicht gewachsen. Sie reagiert dafür aber auf solche Kristallbauelemente sehr empfindlich, welche von optischen Methoden bisher nicht haben erfaßt werden können.

Diese neue Methode der Kristallstrukturanalyse ist im zweiten Teil der Arbeit eingehend untersucht worden und wird in Kürze an dieser Stelle veröffentlicht werden. Es ergibt sich folgendes:

Wie man beim Auftreffen eines Röntgenstrahles auf einen Kristall aus dem Verhalten der reflektierten Anteile Schlüsse auf die Kristallstruktur ziehen kann, so kann man auch, wenn ein Magnetfeld unter bestimmten Winkeln auf Kristallflächen wirkt, aus dem Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit die Kristallstruktur bestimmen. Diese Strukturbestimmung ist *eindeutig*. In derselben Weise, wie man mit Röntgenstrahlen bei der Glanzwinkel- oder der Drehkristallmethode ein Reflexionsspektrum erhält, liefert die magnetische Methode ein Leitfähigkeitsspektrum, in dem die Kristallsymmetrien aller Achsen zum Ausdruck kommen.

Zusammenfassung.

Es wird die magnetische Widerstandsänderung des Bi-Einkristalls zum erstenmal unter Bedingungen untersucht, die es gestatten, ihn in jede beliebige Lage zum Magnetfeld zu bringen.

Die Resultate, die Drehungsdiagramme des Bi-Kristalls, gehen weit über das hinaus, was man bisher über die magnetische Widerstandsänderung des Bi, auch des Bi-Einkristalls, wußte. In diesen Drehungsdiagrammen zeigt sich der Einfluß der zur Strukturbestimmung wichtigen Kristallflächen. Im Gegensatz zur elektrischen Leitfähigkeit oder zur magnetischen Suszeptibilität zeigt die Widerstandsänderung *senkrecht* zur Hauptachse eine durch die Kristallstruktur bedingte charakteristische Variation, während Leitfähigkeit und Suszeptibilität völlig konstant bleiben. Auch der Einfluß von Ebenen, welche nicht direkt in einfacher Weise aus der primären Kristallstruktur herzuleiten sind, macht sich hier geltend; ebenso die Bedeutung von Verunreinigungen, die den Einfluß solcher Ebenen erhöhen oder verringern, je nach der Stellung des Fremdmetalls im periodischen System der Elemente.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Widerstandsänderung im Magnetfeld ein Hilfsmittel zur Kristallbestimmung sein kann, welches sehr

empfindlich auf solche Elemente des Kristallbaues reagiert, die von optischen Methoden bisher nicht erfaßt wurden.

Ich fühle mich Herrn Prof. Dr. R. A. Millikan zu größtem Dank verpflichtet dafür, daß er mir die reichen Mittel seines Instituts für diese Arbeit zur Verfügung stellte und ihren Fortgang mit stetigem, großem Interesse verfolgt hat. Auch Herrn Prof. Dr. A. Goetz habe ich für viele interessante Diskussionen zu danken, ferner ihm und Herrn Dr. A. B. Focke für die Herstellung der Kristalle. Ebenso danke ich Herrn M. F. Hasler für viele wertvolle Ratschläge.

Pasadena (Calif.), California Institute of Technology, Norman Bridge Laboratory of Physics.

Der Energiestrom der Ultrastrahlung.

Von **E. Regener** in Stuttgart.

(Eingegangen am 2. Januar 1933.)

Die gesamte Energie, die in Form von Ultrastrahlung an der Grenze der Atmosphäre auf das Quadratzentimeter in der Sekunde einfällt, ergibt sich zu $3{,}53 \cdot 10^{-3}$ erg cm^{-2} sec^{-1}. Auf die ganze Erdoberfläche ergibt diese 2,4 Millionen PS. Dieser Energiestrom ist nahe gleich demjenigen, der in Form von Licht und Wärme von den Fixsternen kommt. Die Auswirkung dieser Tatsache auf die Temperatur des interstellaren Raumes wird diskutiert.

Vor kurzem habe ich den mit Registrierelektrometern gemessenen Intensitätsverlauf der Ultrastrahlung mit der Höhe in der Atmosphäre bis zu einem niedersten Luftdruck von 22,2 mm Hg mitgeteilt[1])[2]). Der gefundene Gang der Intensität mit der Höhe war derartig, daß sich zwanglos der Grenzwert J_∞ extrapolieren ließ, den die Ultrastrahlung bei ihrem Eintritt in die Atmosphäre hat. Der damals mitgeteilte Wert ist inzwischen noch verbessert worden, indem der Faktor experimentell bestimmt wurde, der die Intensitätsmessung mit der Ionisationskammer, die mit Luft von etwa 5 Atm. Druck gefüllt war, auf 1 Atm. reduziert. Dieser Faktor war in der ersten Mitteilung einfach proportional dem Druck gesetzt worden, was bekanntlich nur eine erste Annäherung darstellt. Es ergibt sich jetzt eine Erhöhung der angegebenen Ionisationswerte von etwa 20% und für J_∞ ein Wert, der der Energie für die Bildung von 333 Ionenpaaren pro Kubikzentimeter und Sekunde in Luft von Normalbedingungen entspricht.

Wird die Ultrastrahlungsintensität durch die gebildeten Ionenpaare als Funktion der auf eine homogene Atmosphäre (mit konstanter Luftdichte $\varrho_{0,760}$) bezogenen Höhe dargestellt, so ergibt die graphische Integration einer solchen Kurve die Zahl von Ionen, die von der Ultrastrahlung bei ihrer vollständigen Absorption in einer genügend langen Luftsäule von 1 cm^2 Querschnitt gebildet werden. Es ergibt sich der große Wert von $6{,}93 \cdot 10^7$ Ionenpaaren in der Sekunde. Bereits früher hatten Millikan und Cameron[3]) eine derartige Berechnung gemacht, die aber wegen der

---

[1]) E. Regener, Die Naturwissensch. **20**, 695, 1932.

[2]) Zusatz bei der Korrektur: Ein Aufstieg am 3. Januar 1933 führte bis zu 22 km Höhe und ergab das gleiche Resultat wie die früheren Aufstiege.

[3]) R. A. Millikan u. G. H. Cameron, Phys. Rev. **31**, 930, 1928.

damals unzureichenden experimentellen Unterlagen nur den Wert von $1{,}28 \cdot 10^7$ Ionenpaaren ergeben hatte.

Wird zur Bildung eines Ionenpaares in Luft die Energie von 32 Volt-Elektron angenommen[1]), so ergibt sich der auf die Erde durch die Ultrastrahlung auf das Quadratzentimeter einfallende Energiestrom

$$S_U = 3{,}53 \cdot 10^{-3} \text{ erg sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}.$$

Die Energie eines α-Teilchens von $2 \cdot 10^9$ cm/sec Geschwindigkeit ist $= 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ erg. Der Energiezufluß auf das Quadratzentimeter durch die Ultrastrahlung ist also so groß wie der durch den Einfall von einigen 100 α-Teilchen auf das Quadratzentimeter in der Sekunde bewirkte.

Bemerkenswert ist, daß der Energiestrom der Ultrastrahlung nahe gleich der Energie herauskommt, die von allen Fixsternen der Erde in der Sekunde auf das Quadratzentimeter zugestrahlt wird. Millikan und Cameron haben früher[2]) diesen letzteren Wert zu $3{,}02 \cdot 10^{-3}$ erg cm^{-2} sec^{-1} angegeben, indem das gesamte Fixsternlicht gleich dem von 1092 Sternen erster Größe gesetzt und die Helligkeit eines Sternes erster Größe mit der Sonne und der Solarkonstanten verglichen wurde. Die Gesamthelligkeit aller Fixsterne ist natürlich eine nur angenähert bekannte Größe, die auch schwankt, je nachdem ob die visuelle, photographische oder bolometrische Helligkeit genommen wird. Van Rhijn[3]) gibt z. B. die direkt gemessene visuelle Helligkeit des Himmels = 1440 Sternen erster visueller Größe der Harvardskale oder = 1560 Sternen erster Größe der internationalen Skale an. Man wird den Energiestrom der Fixsterne danach zu etwa 3 bis 5 oder etwas mehr $\cdot 10^{-3}$ erg cm^{-2} sec^{-1} ansetzen können. Eddington[4]) gibt sogar $5{,}75 \cdot 10^{-3}$ erg cm^{-2} sec^{-1} an. Der Wert für die Energiestromdichte der Ultrastrahlung mit $3{,}53 \cdot 10^{-3}$ erg cm^{-2} sec^{-1} liegt nahe bei diesen Zahlen. Wenn er nicht jetzt schon sicherer ist als der Wert für die Fixsternstrahlung, so dürfte er bald nach wiederholten Messungen in der Stratosphäre genauer bekannt sein. Denn die Messung der Ultrastrahlungsenergie mit der Ionisationskammer läßt sich, wenn erst die Anfangsschwierigkeiten überwunden sind, ziemlich genau gestalten. Die Unsicherheit in dem eingehenden Wert für die Ionisierungsarbeit, der bei geringeren Elektronengeschwindig-

---

[1]) H. Kulenkampff, Phys. ZS. **30**, 777, 1929.
[2]) R. A. Millikan u. G. H. Cameron, l. c.
[3]) P. J. van Rhijn, Groningen Publ. Nr. 31, 1921.
[4]) A. S. Eddington, Der innere Aufbau der Sterne 1928, S. 469. Dort steht die Energiedichte der Strahlung in erg cm^{-3}.

keiten bestimmt ist und hier auf die sehr schnellen Sekundärelektronen der Ultrastrahlung übertragen wird, dürfte nicht groß sein.

Auf die gesamte Erdoberfläche fällt durch die Ultrastrahlung ein totaler Energiestrom von $1{,}8 \cdot 10^{16}$ erg in der Sekunde oder von 2,4 Millionen PS ein. Gegenüber der von der Sonne kommenden Energie spielt er für die Erde natürlich ebensowenig eine Rolle wie das gesamte Fixsternlicht. Dagegen erscheint die im Vergleich zur Licht- und Wärmestrahlung der Fixsterne etwa ebensogroße Energiedichte der Ultrastrahlung wohl vom astrophysikalischen Standpunkt aus beachtenswert. Ein Himmelskörper, der die zur Absorption der Ultrastrahlung notwendige Dimension hat — bei der Dichte 1 also ein Körper von einigen Metern Durchmesser (5 m Wasser absorbieren schon $^9/_{10}$ der Ultrastrahlung), — wird sich durch die Ultrastrahlung erwärmen. Die Erwärmung wird proportional der zugestrahlten Ultrastrahlungsenergie S_U und der Oberfläche O sein. Er wird sich so lange erwärmen, bis die emittierte Wärmestrahlung, bei schwarzer Strahlung also $= \sigma \cdot T^4 \cdot O$, ebensogroß geworden ist. Es ergibt sich die Endtemperatur $T = \sqrt[4]{\frac{S_U}{\sigma}}$. Das gibt nach Einsetzung der Zahlenwerte 2,8° K.

Die Strahlungsdichte der Ultrastrahlung hängt natürlich davon ab, wohin man ihren Entstehungsort verlegt. Da zur Zeit darüber so gut wie nichts Sicheres bekannt ist, kann man nur die verschiedenen möglichen Fälle diskutieren. An einem Punkte in unserem lokalen Fixsternsystem, der nicht in der Nachbarschaft der Sonne oder eines anderen Fixsternes liegt, erwärmt schon die gewöhnliche Licht- und Wärmestrahlung der Fixsterne einen schwarzen Körper auf 3,16° abs., wenn diese Strahlung nach Eddington (l. c.) zu $5{,}75 \cdot 10^{-3}$ erg cm^{-2} sec^{-1} angenommen wird. Das Hinzutreten der Ultrastrahlung würde, wenn sie in unserem lokalen Sternsystem entsteht und wenn sie an dem betrachteten Orte dieselbe Dichte hätte wie bei der Erde zusammen mit der Fixsternstrahlung die Temperatur eines schwarzen Körpers (wegen des T^4-Gesetzes) nur auf 3,56° K bringen. Anders im intergalaktischen Raum, im Raum zwischen den Spiralnebeln. An einem solchen Punkte würde die visuelle Helligkeit des Himmels sehr gering sein, da nur das schwache Licht aller Spiralnebel da wäre und unser eigenes Milchstraßensystem mit seinen Fixsternen ja auch nur als ein Spiralnebel erscheinen würde. Dieser so definierte Raum wäre so ziemlich der gesamte uns bekannte Weltenraum. Wenn in diesem Raume die Ultrastrahlung entstehen würde, so würde die durch die Strahlungsdichte defi-

nierte Raumtemperatur im wesentlichen von der Ultrastrahlung herrühren, da ja die gewöhnliche Strahlungsdichte sehr klein ist und diejenige der Ultrastrahlung kaum kleiner als bei der Erde sein dürfte. In den Spiralnebeln (Milchstraßensystemen) würde dann die hinzukommende Wärmestrahlung die Raumtemperatur erhöhen und erst in der Nähe einzelner Fixsterne würde die Wärmestrahlung der letzteren die allein ausschlaggebende Rolle spielen.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, 31. Dezember 1932.

Die Elektronenemission der Metalle unter Einwirkung monochromatischer Röntgenstrahlen.

Von **Hermann Hase** in Göttingen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1932.)

Es wird die Elektronenemission von Fe, Cu, Mo, Ag, Sn, Ta, W, Au, Pb und Bi an der Eintrittsseite und von Cu, Sn, und Au an der Austrittsseite mit monochromatischen Röntgenstrahlen untersucht und bei Cu, Sn, W, Au und Bi mit der Küstnerschen Theorie verglichen. Durch eine exakte Korrekturberechnung wird gezeigt, daß der große Emissionssprung bei den Schwerelementen nur zu einem kleinen Teil auf Elektronen zweiter Art, im wesentlichen aber auf Elektronen dritter Art zurückzuführen ist.

1. Einleitung.

Über die Elektronenemission der Metalle unter Einwirkung der Röntgenstrahlen liegen eine Anzahl von Untersuchungen vor, über die Kirchner[1]) eine eingehende Zusammenstellung gibt. An seitdem fertiggestellten Arbeiten mit nicht völlig monochromatischen Röntgenstrahlen wären zu erwähnen: die Dissertationen von Vette[2]) und Schenck[3]); mit monochromatischen Röntgenstrahlen untersuchte Küstner[4]) die Elektronenemission von Tantal und Wolfram. Indessen haben die Messungen Küstners nur vorläufigen Charakter, da die Ausmaße seiner Ionisationskammer nicht allen Anforderungen genügten. Derselbe[5]) hat neuerdings eine Theorie über die Elektronenemission der Metalle unter Einwirkung der Röntgenstrahlen entwickelt.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die Elektronenemission der Metalle in Abhängigkeit vom Material des Strahlers und der Härte der erregenden monochromatischen Röntgenstrahlen unter einwandfreien Versuchsbedingungen zu untersuchen und die Theorie mit Hilfe der Versuchsergebnisse zu prüfen.

---

[1]) F. Kirchner, Handbuch d. Experimentalphysik 1930, Bd. XXIV.
[2]) E. Vette, Ann. d. Phys. **5**, 929, 1930.
[3]) H. Schenck, noch nicht im Druck erschienen.
[4]) H. Küstner, ZS. f. Phys. **70**, 487, 1931.
[5]) H. Küstner, Ann. d. Phys. (5) **14**, 857, 1932.

II. Meßanordnung und Präparate.

Zur Erzeugung der monochromatischen Röntgenstrahlen diente das von Küstner[1]) ausgearbeitete Verfahren. Um sowohl die durch die Metallelektronen bewirkte Luftionisation als auch die von den Metallen emittierte charakteristische Strahlung einwandfrei mit der Ionisation durch die primäre monochromatische Röntgenstrahlung vergleichen zu können, diente eine halbkugelförmige Ionisationskammer I_1 von 20 cm Radius aus Aluminium

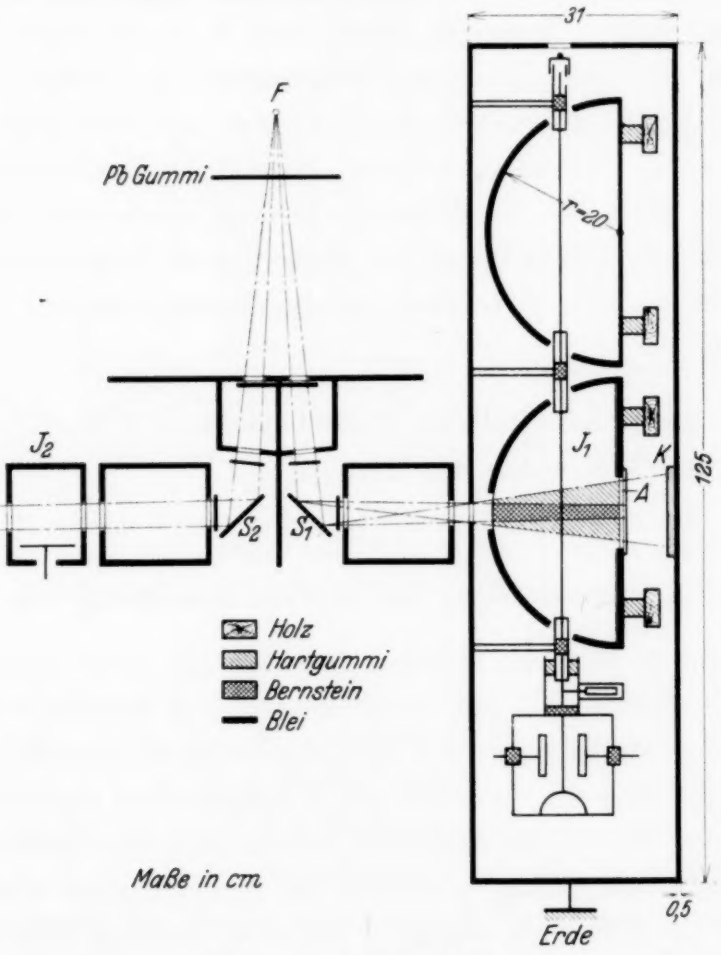


Fig. 1. Versuchsanordnung.

(Fig. 1), deren Innenwand mit graphitiertem Cellophan von 0,16 mm Dicke bedeckt war, weil dieses nach den Untersuchungen von Braun und Küstner[2]) ein gutes Luftwändematerial darstellt. Bei dem großen Luftvolumen von 16,7 Litern erwies sich eine Kompensation sowohl der Höhenstrahlung als auch derjenigen Strahlung als nötig, die von den Radiumpräparaten von insgesamt 100 mg Element der benachbarten chirurgischen

[1]) H. Küstner, ZS. f. Phys. **70**, 324, 1931.
[2]) R. Braun u. H. Küstner, Strahlentherapie **32**, 739, 1929.

Klinik ausging. Hierzu diente eine zweite Halbkugelkammer gleicher Ausmaße, die auf entgegengesetztes Potential geladen wurde wie die Meßkammer I_1. In Fig. 1 ist die Anordnung beider Kammern sowie die des Elektrometers für Untersuchungen an der Eintrittsseite (ES) für Röntgenstrahlen dargestellt. Die vom Strahler S_1 ausgehende monochromatische Röntgenstrahlung fand durch eine kreisrunde Öffnung von 3,0 cm Durchmesser Einlaß in den die ganze Meßanordnung umschließenden, geerdeten Bleikasten. Als Fenster der Meßkammer I_1 diente graphitiertes Cellophan von 0,012 mm Dicke. Zwischen Blende und Kammer wurde jeweils entsprechend der Röntgenwellenlänge Cellophan solcher Dicke eingeschoben, daß von den Bleirändern ausgehende Elektronen mit Sicherheit am Eintritt in die Kammer I_1 verhindert wurden. Sowohl der Zentralstrahl (doppelt schraffiert) als auch alle Randstrahlen (einfach schraffiert) trafen restlos auf die im Zentrum der Meßkammer angeordneten kreisrunden Metalle A von 13 cm Durchmesser. Bei dieser Anordnung gelangten in I_1 zur Messung die Ionisationen:

1. durch die Primärstrahlung (Kammerwert $= KW$),
2. durch die Elektronen des Metalles A,
3. durch die charakteristische Strahlung des Metalles A.

Ionisation durch Streustrahlung ließ sich niemals nachweisen.

Um 1. und 3. allein zu erfassen, ließ sich auf einer Schlittenführung graphitiertes Cellophan vor die Oberfläche von A bringen. Seine Dicke war jeweils der Wellenlänge der charakteristischen Strahlung angepaßt und so bemessen, daß einerseits alle von A ausgehenden Elektronen zurückgehalten wurden, und andererseits die Schwächung der charakteristischen Strahlung von A so gering war, daß sie vernachlässigt werden durfte. Zur Messung des KW allein wurde A auf einer weiteren Schlittenführung aus dem Strahlengang herausgezogen, wobei das Cellophan allein den Kammerabschluß bildete. Um alsdann eine Rückstrahlung des Bleikastens zu unterbinden, war er bei K (Fig. 1) der Reihe nach mit 1,1 mm Sn + 0,55 mm Cu + 0,5 mm Al + 0,32 mm Cellophan bedeckt, deren charakteristische Strahlung immer von der davorliegenden Schicht absorbiert wurde. Die Ionisation wurde stets so gemessen, daß die Aufladung eines Wulfschen Einfadenelektrometers durch Anlegen einer geeigneten Spannung an einen Harmsschen Kondensator kompensiert wurde. Unabhängig von Einflüssen der Temperatur und der Voltempfindlichkeit des Elektrometers ist die Ionisation dann stets proportional der an einem Präzisionsvoltmeter

abgelesenen Kompensationsspannung. Zum Ausgleich der Netzschwankungen wurden alle Messungen auf die Ionisation der Kammer I_2 bezogen, die gleichzeitig und gleichlange durch den Strahler S_2 bestrahlt wurde. Über die bestrahlten Metalle A gibt die Tabelle 1 Auskunft. Zu weitgehender Unterdrückung der $\beta\gamma$-Linien wurden die von S_1 ausgehenden Strahlen stets selektiv gefiltert.

Tabelle 1.

Strahler	Lieferant [1])	Reinheitsgrad	Dicke in mm		
			ES für alle λ	*AS* für λ Å	*AS* mm
Fe 26	L.	C, Si, P, S, Mn insges. 0,15 %	3,5		
Cu 29	K.	pro Analysi	0,10	1,175 — 0,358 0,216 — 0,128	0,0122 0,051
Mo 42	O.	über 99 %	0,20		
Ag 47	H.	chem. rein	0,30		
Sn 50	S.	etwa 99,2 %	0,20	0,925 — 0,452 0,386 0,358 0,216 — 0,128	0,020 0,040 0,050 0,100
Ta 73	S. & H.		0,20		
W 74	S. & H.		0,20		
Au 79	H.	chem. rein	0,025	0,586 — 0,128	0,025
Pb 82	K.	pro Analysi	0,32		
Bi 83	K.		1,5		

Bei Untersuchungen auf der Eintrittsseite besaßen die Metalle wenigstens Sättigungsdicke sowohl für charakteristische Strahlung als auch für Elektronenemission; d. h. größere Dicken hätten keine Zunahme der charakteristischen Strahlung sowie der Elektronenemission bewirkt. Eine Ausnahme bildete ihres hohen Preises wegen nur die Au-Scheibe: sie besaß nur die Grenzdicke für Photoelektronen und Elektronen zweiter Art, nicht aber Sättigungsdicke für charakteristische Strahlung und für solche Elektronen, die durch Reabsorption der charakteristischen Sekundärstrahlung im Metall selbst befreit werden, und die wir im folgenden kurz als „Elektronen dritter Art" bezeichnen wollen; d. h. größere Dicken hätten noch eine merkliche Zunahme der Ausbeute an charakteristischer Strahlung bedingt, und infolgedessen wäre bei dickeren Schichten auch die Ausbeute an Elektronen dritter Art gewachsen. Ihre Geschwindigkeit entspricht im wesent-

[1]) S. = Dr. Schuchardt, Görlitz; L. = Langbein-Pfanhauser, Leipzig; K. = Kahlbaum-Scherings grüne Apotheke, Berlin; O. = Osram, Berlin; H. = Heraeus, Hanau; S. & H. = Siemens & Halske, Berlin.

lichen derjenigen der L-Photoelektronen. Für die Elektronen dritter Art hatte die Au-Scheibe also zwar Grenzdicke, nicht aber Sättigungsdicke.

Für Messungen auf der Austrittsseite AS wurden beide Halbkugeln um 180° gedreht, so daß die Röntgenstrahlen vor ihrem Eintreten in die Kammer die betreffenden Metallfolien durchsetzten. Um dabei die Primärstrahlung nicht auf zu geringe Intensität zu schwächen, wurde die Metalldicke hier jeweils der Wellenlänge der Primärstrahlung angepaßt. Sie lag zwar stets unter Sättigungsdicke, aber stets über Grenzdicke.

III. Das Verhältnis: Luftionisation/Energie der Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge.

Nach Glocker[1]) beträgt derjenige Bruchteil der auf eine Luftschicht von L cm Länge auffallenden Röntgenstrahlenenergie, der in Elektronenenergie umgesetzt wird,

$$F(\lambda) = \frac{\tau + \sigma_E}{\mu} \cdot (1 - e^{-\mu L}), \tag{1}$$

wobei τ bzw. σ_E die Koeffizienten der Photoabsorption bzw. Streuabsorption und μ der Schwächungskoeffizient der Röntgenstrahlen in Luft sind. Glocker hat für $L = 12$ cm und für Luft von 1 Atm. und + 18° C (Dichte = 0,00121) obige Funktion tabuliert. Da damals Untersuchungen der Luftabsorption im kurzwelligen Gebiet fehlten, so hat er für seine Berechnung die von Olson, Dershem und Storch[2]) und von Allen[3]) ermittelten Werte des Sauerstoff-Schwächungskoeffizienten nach Abzug des aus der Comptonschen Theorie errechneten Streukoeffizienten benutzt. Inzwischen sind eine Reihe von Schwächungsmessungen an Luft mit spektral zerlegter Strahlung ausgeführt worden, und zwar von:

Schocken[4])	. . . . .	zwischen	0,121	und 0,421 Å,
Stockmeyer[5])	. . . . .	„	1,537	„ 1,932 Å,
Woernle[6])	. . . . .	„	2,287	„ 9,868 Å.

Trägt man nun die Meßergebnisse dieser Autoren in logarithmischem Maßstab auf, so erhält man für die Ergebnisse der beiden letztgenannten eine vorzügliche Gerade, die nur an der Argon-K-Bandkante einen kleinen

---

[1]) R. Glocker, ZS. f. Phys. **43**, 827, 1927; **46**, 764, 1928.
[2]) A. R. Olson, E. Dershem u. H. H. Storch, Phys. Rev. **21**, 30, 1923.
[3]) S. J. M. Allen, ebenda **24**, 1, 1924.
[4]) C. Schocken, ZS. f. Phys. **58**, 45, 1929.
[5]) W. Stockmeyer, Ann. d. Phys. **12**, 94, 1932.
[6]) B. Woernle, ebenda **5**, 475, 1930.

Sprung zeigt. Extrapoliert man die Ergebnisse Schockens in Richtung längerer Wellenlängen, so schließt sich die Kurve ebenfalls zwanglos an jene Gerade an. Diese läßt sich (für kürzere Wellenlängen als die der Argon-Bandkante) vorzüglich durch die Gleichung

$$\frac{\tau}{\varrho} = 2{,}635 \cdot \lambda^3 \tag{2}$$

darstellen. Nach Schocken lassen sich seine Meßwerte durch die Beziehung

$$\frac{\mu}{\varrho} = 2{,}22 \cdot \lambda^3 + \frac{\sigma_0}{\varrho} \tag{3}$$

oder durch die Beziehung

$$\frac{\mu}{\varrho} = 1{,}48 \cdot \lambda^{2{,}4} + \frac{\sigma}{\varrho} \tag{4}$$

in brauchbarer Annäherung wiedergeben. Die erste Form hat den Vorzug, daß, abgesehen von einer kleinen Parallelverschiebung, $2{,}22 \cdot \lambda^3$ eine brauchbare Fortsetzung der Geraden ins kurzwellige Gebiet darstellt. Ihr Nachteil ist der, daß man dann mit einem konstanten Massenstreuungskoeffizienten $\frac{\sigma_0}{\varrho} = 0{,}200$ rechnen muß, was im Widerspruch zur Comptonschen Theorie steht. Dem trägt die zweite Schockensche Formel Rechnung; bei ihr ist

$$\frac{\sigma}{\varrho} = 0{,}201 \cdot \frac{1}{1 + \frac{0{,}0484}{\lambda}} = 0{,}201 \cdot \frac{1}{1 + 2\alpha} \tag{5}$$

gesetzt. Da nun die Glockersche Formel die Kenntnis von

$$\sigma_E = \sigma_0 \cdot \frac{\alpha}{(1 + 2\alpha)^2} \tag{6}$$

voraussetzt, das sich nicht messen, sondern nur nach der letzten Formel

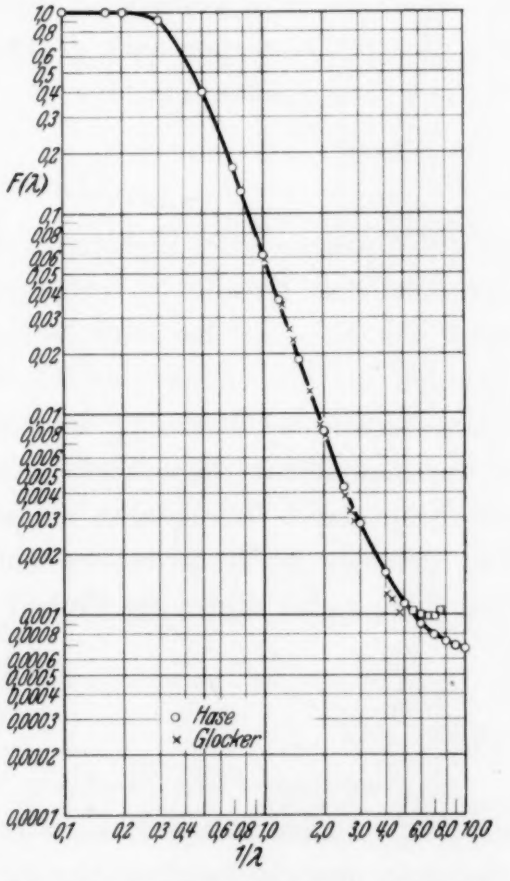


Fig. 2. Der längs 20 cm Luft in Elektronenenergie umgesetzte Bruchteil der eintretenden Röntgenstrahlenenergie in Abhängigkeit von der reziproken Wellenlänge.

berechnen läßt, so wurde folgender Ausweg gewählt: im logarithmischen Maßstab schneiden sich die durch die Funktionen

$$2{,}635 \cdot \lambda^3 \quad \text{und} \quad 1{,}48 \cdot \lambda^{2{,}4}$$

bestimmten Geraden bei $\lambda = 0{,}37$ Å. Für längere Wellenlängen wurde die Stockmeyer-Woernlesche Formel (2), für kürzere die letzte der beiden Schockenschen (4) benutzt und $\frac{\sigma_E}{\varrho}$ nach (6) berechnet. Trägt man dann $F(\lambda)$ für $L = 20$ cm als Funktion von $\frac{1}{\lambda}$ in logarithmischem Maßstab auf, so erhält man die in Fig. 2 wiedergegebene Kurve. Für größere Wellenlängen als $\lambda = 0{,}37$ Å (oder $\frac{1}{\lambda} = 2{,}7$) dürfte ihr Verlauf sichergestellt sein. Rechnet man die Glockerschen Werte von $L = 12$ cm auf $L = 20$ cm um, so erhält man die in Fig. 2 als Kreuze eingetragenen Werte. Für $\lambda > 0{,}4$ Å ist die Übereinstimmung vorzüglich. Im Bereich kürzerer Wellenlängen sind die Werte $F(\lambda)$ des Verfassers bis zu etwa 22% größer als die Glockerschen. Der im folgenden beschriebenen Berechnung der Elektronenemission nach der Küstnerschen Theorie hat der Verfasser die hier neu aufgestellten Werte von $F(\lambda)$ zugrunde gelegt.

IV. Meßergebnisse.

Die Emission von Elektronen und charakteristischer Strahlung für die verschiedenen Metalle in Abhängigkeit von der reziproken Wellenlänge zeigt Fig. 3. Auf der Abszisse ist jedes die Erregerstrahlung liefernde Element an der entsprechenden Stelle eingetragen. Um die Emission charakteristischer Strahlung deutlicher hervorzuheben, ist sie im doppelten Ordinatenmaßstab gezeichnet. Außerdem ist die Elektronenemission in der Nähe der L-Bandkanten überall in zehnfachem Maßstab eingetragen. Die Ordinate ist stets die beobachtete Ionisation $I_{\text{beob.}}$, vermindert um den KW, wobei dieser als Einheit dient, also

$$\frac{I_{\text{beob.}} - KW}{KW}.$$

1. Charakteristische Strahlung. Dank der halbkugelförmigen Gestalt der Meßkammer hatten Primärstrahlung und charakteristische Sekundärstrahlung den gleichen Luftweg zu durchlaufen. Daß bei der Ausdehnung des bestrahlten Metalls vorzugsweise tangential austretende Bündel der charakteristischen Strahlung verschiedene Wege zurücklegten, dürfte sich

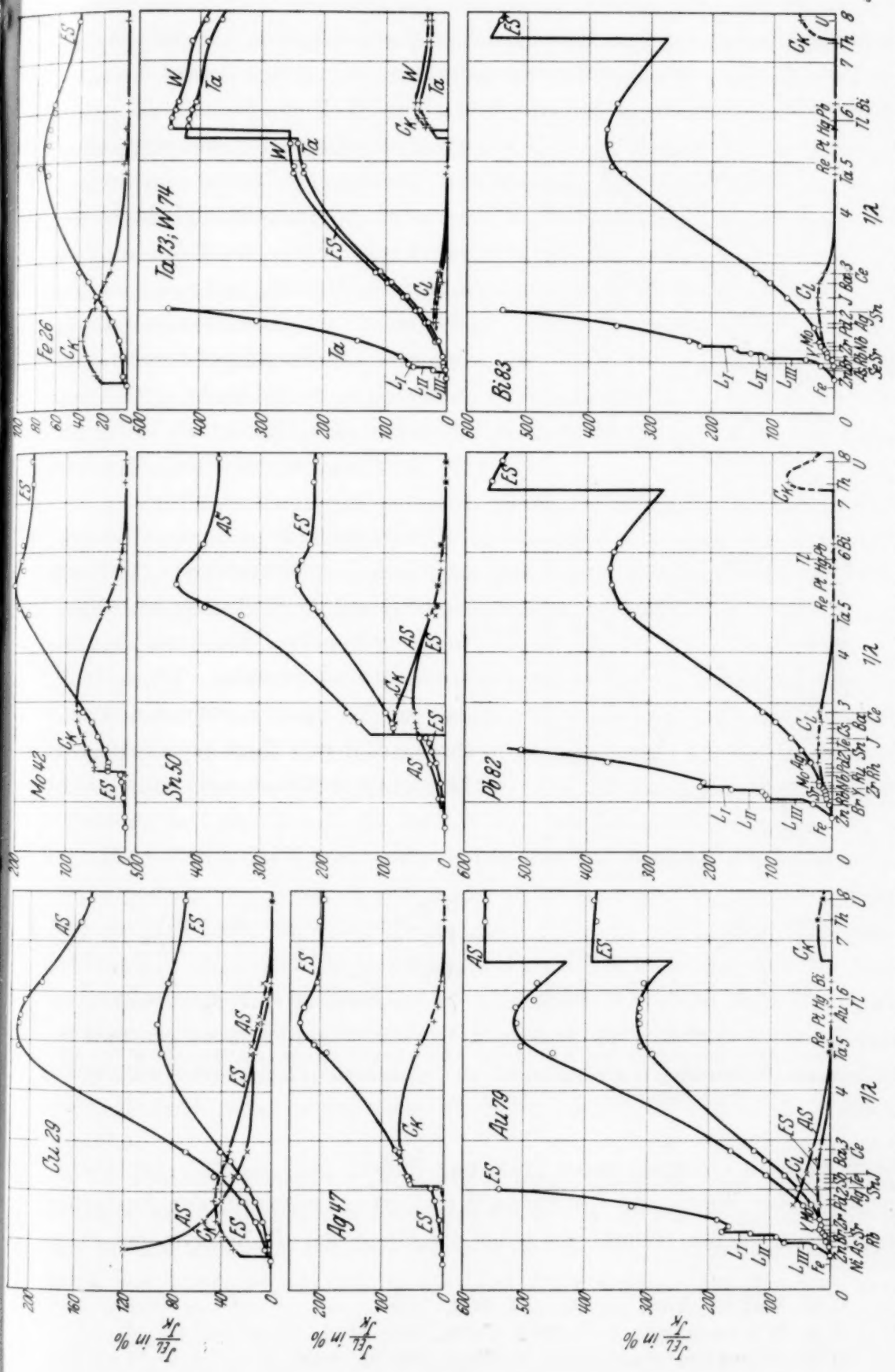


Fig. 3. Die Meßergebnisse der Elektronenemission und der charakteristischen Strahlung (letztere in doppeltem Maßstab) in Prozenten des KW als Funktion der reziproken Wellenlänge. Die Elektronenemission an den L-Kanten L_I, L_{II}, L_{III} wurde in zehnfachem Maßstab eingetragen. Die Elemente an der Abszisse bezeichnen die Sekundärstrahler zur Erzeugung der monochromatischen Röntgenstrahlen.

im Mittel gut herausheben, da je zwei symmetrische Punkte des Metalls von der Kammerwand im Mittel gleichen Abstand hatten. Die Meßgenauigkeit der charakteristischen Strahlung im langwelligen Gebiet wird besonders augenfällig durch Fig. 4, die für bestimmte Wellenlängen die Ionisation durch die charakteristische Strahlung in Abhängigkeit von der Atomnummer Z darstellt: obgleich die einzelnen Punkte der Fig. 4 aus verschiedenen Metallen und verschiedenen Meßreihen gewonnen wurden, liegen sie auf verhältnismäßig glatten Kurven. Erstaunlich ist die recht gute Übereinstimmung mit Vettes[1]) Fig. 17, die mit engausgefilterten Spektralbezirken gewonnen wurde.

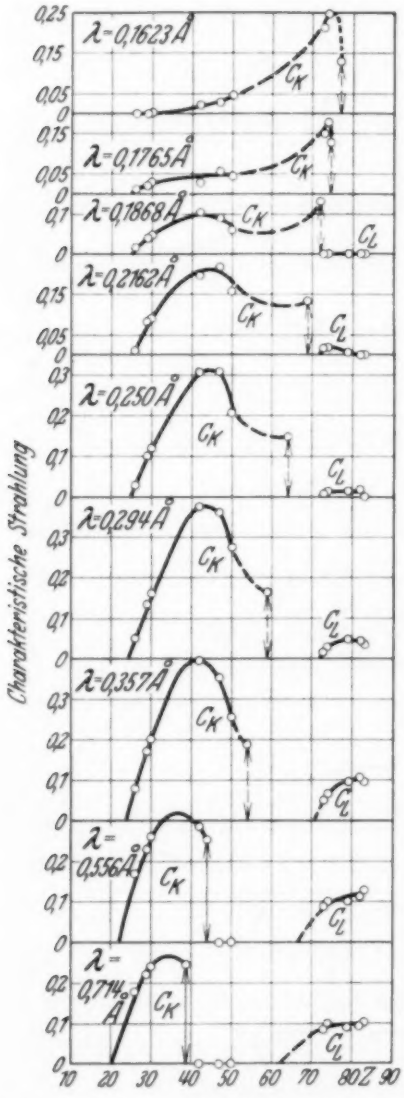


Fig. 4. Die charakteristische K- und L-Strahlung in Bruchteilen des KW für bestimmte Wellenlängen in Abhängigkeit von der Atomnummer.

Verfolgt man die Emission charakteristischer K-Strahlung „C_K" für eine bestimmte Wellenlänge in Richtung steigender Atomnummern, so erscheint es zunächst befremdlich, daß sie bei einer bestimmten Atomnummer, deren Wert etwa 20 bis 25 beträgt, plötzlich einsetzt; dies dürfte

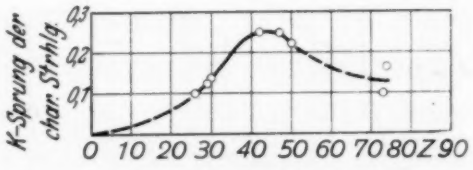


Fig. 5. Größe des K-Sprunges der charakteristischen Strahlung in Abhängigkeit von der Atomnummer, in Bruchteilen des KW.

aber dadurch zwanglos seine Erklärung finden, daß einerseits bei Extrapolation der Werte von Compton[2]) und Stockmeyer[3]) der Ausbeutekoeffizient u_s für charakteristische Strahlung des K-Niveaus bei etwa

[1]) E. Vette, Ann. d. Phys. **5**, 929, 1930.
[2]) A. H. Compton, Phil. Mag. (7) **8**, 961, 1929.
[3]) W. Stockmeyer, Ann. d. Phys. **12**, 94, 1932.

$Z = 20$ recht klein wird, und daß andererseits für so leichtatomige Elemente die erregende Wellenlänge verhältnismäßig schwach absorbiert wird. Die Emission charakteristischer Strahlung überschreitet bei mittleren Atomnummern wenigstens für längere Wellenlängen ein Maximum und fällt bei demjenigen Element sprunghaft auf Null ab, dessen K-Kante gerade kurzwelliger ist als die erregende Wellenlänge. Die Größe dieses Sprunges wurde interpolatorisch mit Hilfe von Fig. 5 gewonnen, in der die beobachteten K-Sprünge der Fig. 3 in Abhängigkeit von der Atomnummer aufgetragen sind. Bis herauf zur Atomnummer 50 dürfte die Größe dieser Sprünge zuverlässig sein. Unsicher ist indessen der punktierte Verlauf der Kurve im Bereich der Schwerelemente. Bei der in erster Linie zur Messung der Elektronenemission eingerichteten Versuchsanordnung waren dort die durch die charakteristische Sekundärstrahlung bedingten Effekte zu klein, um genauere Werte zu liefern.

Verfolgt man die Emission charakteristischer Strahlung in Abhängigkeit von der reziproken Wellenlänge Fig. 3, so zeigt sich auf *ES* ein Maximum, das sich, wie die Rechnung lehrt, aus der Wechselwirkung zwischen Luftionisation und Energie der Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlängen erklärt.

An *AS* wurde die Emission der charakteristischen Strahlung nur für Cu (29), Sn (50) und Au (79) gemessen. Hier setzt die Intensität an der Bandkante maximal ein und fällt dann monoton ab. Dieser Unterschied des Verlaufs ist darauf zurückzuführen, daß die Intensität der Erregerstrahlung mit der Metalltiefe für *AS* zu-, für *ES* aber abnimmt.

Hinsichtlich der charakteristischen L-Strahlung scheint aus den Kurven der Fig. 4 für die Wellenlängen 0,250, 0,294 und 0,357 Å hervorzugehen, daß sie gleichfalls bei einem bestimmten Element merklich wird, dessen Atomnummer bei etwa 60 bis 72 liegt. Das würde bedeuten, daß der Ausbeutekoeffizient für leichteratomige Elemente sehr klein ist. Über das Abklingen der charakteristischen L-Strahlung in Richtung hoher Atomnummern läßt sich nichts aussagen, da schwerere Elemente als Bi (83) ihrer Radioaktivität wegen nicht als Sekundärstrahler untersucht werden konnten.

2. Elektronenemission. Wie Fig. 3 zeigt, durchläuft die Elektronenemission für Erregerstrahlen mittlerer Frequenz an *AS* und *ES* ein Maximum, das für alle Elemente bei etwa $1/\lambda = 5{,}25$ oder $\lambda = 0{,}19$ Å liegt, wie dies auch von Vette[1]) und Schenck[2]) beobachtet wurde. Bei den hier ver-

[1]) E. Vette, Ann. d. Phys. **5**, 929, 1930.
[2]) H. Schenck, noch nicht im Druck erschienen.

wendeten monochromatischen Erregerstrahlen tritt indessen sprunghafte Elektronenemission an den drei L-Bandkanten und an der K-Bandkante deutlich in Erscheinung, wie dies bei Schwerelementen schon Küstner[1]) für Ta und W fand. Wie bei Vette zeigt sich auch hier, daß die Intensität der Emission und die Höhe des Maximums mit der Atomnummer des emittierenden Elements im wesentlichen ansteigt. Es muß indessen berücksichtigt werden, daß die Emission im Maximum bei leichtatomigen Elementen vorzugsweise auf K-Emission zurückzuführen ist, während mit steigender Atomnummer auch die L-Elektronen in zunehmendem Grade an der Emission beteiligt sind. Aus diesem Grunde läßt sich die Höhe des Maximums bei den verschiedenen Elementen nicht ohne weiteres miteinander vergleichen; denn sie ist beispielsweise bei Cu (29) fast ausschließlich auf K-Elektronen, aber bei Au (79), Pb (82) und Bi (83) allein auf L-Elektronen zurückzuführen. Die Größe des K-Emissionssprunges (K kurzwellig minus K langwellig) wächst schnell mit der Atomnummer, wie Fig. 6 zeigt. Daß Au eine scheinbare Ausnahme macht, beruht, wie bereits unter II. dargelegt, auf der zu geringen Dicke des Strahlers. Es wird indessen im folgenden (VI.) gezeigt werden, daß die Größe der K-Sprünge im wesentlichen durch Elektronen dritter Art und nur zu einem kleinen Teil durch Elektronen zweiter Art bedingt wird. Die Größe der L-Emissionssprünge (L_{I} kurzwellig minus L_{III} langwellig) zeigt ebenfalls die Fig. 6, und zwar im vierfachen Maßstab. Untersuchungen der Elektronenemission auf AS wurden nur für Cu (29), Sn (50) und Au (79) durchgeführt. Die so erhaltenen Kurven besitzen einen ganz entsprechenden Verlauf wie auf ES; die Emission auf AS ist etwa doppelt so groß wie auf ES.

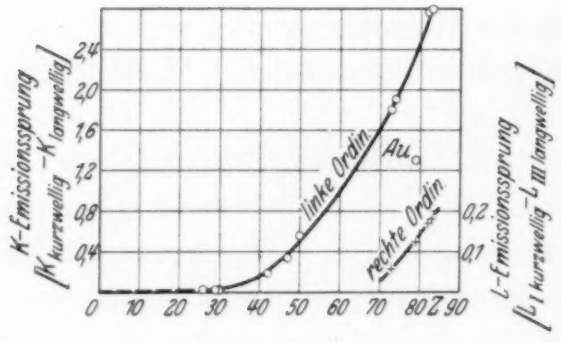


Fig. 6. K- und L-Sprünge der gesamten Elektronenemission (Photoelektronen, Elektronen zweiter und dritter Art) in Abhängigkeit von der Atomnummer in Bruchteilen des KW.

V. Vergleich mit der Theorie von Küstner[2]).

Berechnet man die Elektronenemission nach den Formeln, die Küstner im Anschluß an Lenard und Kulenkampff abgeleitet hat, so müssen

[1]) H. Küstner, ZS. f. Phys. **70**, 487, 1931.
[2]) H. Küstner, Ann. d. Phys. **14**, 857, 1932.

sich [wie aus Küstner[1]), Tabelle 2, hervorgeht, in deren letzter Spalte man noch die Umwegfaktoren U zu berücksichtigen hat] im Anschluß an Lenard etwa fünf- bis zehnmal so große Elektronenemissionen ergeben

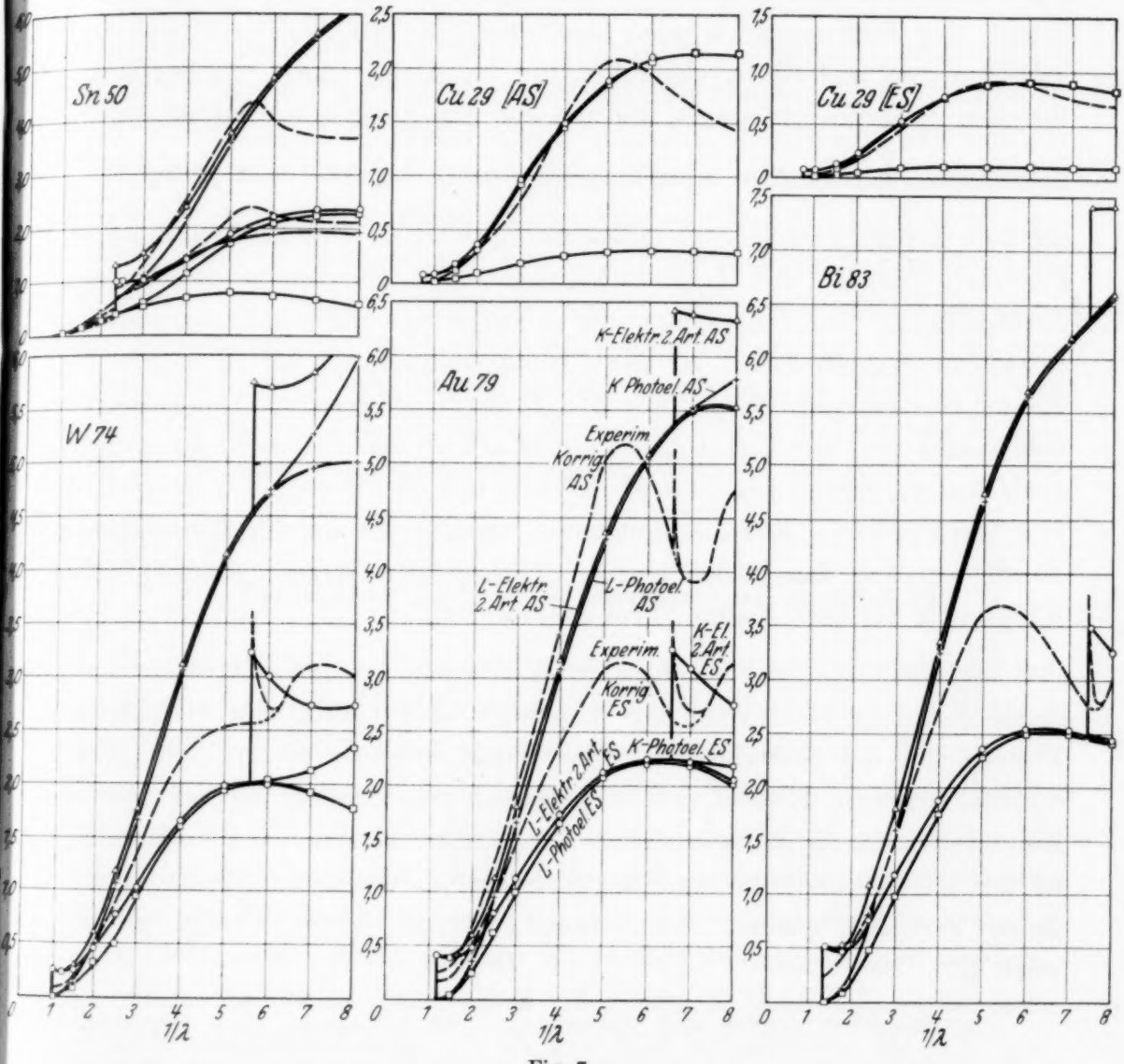


Fig. 7.

Die Elektronenemission in Bruchteilen des KW in Abhängigkeit von der reziproken Wellenlänge für die verschiedenen Elektronenarten.

Ausgezogene Kurven: Theoretisch. Gestrichelte und punktierte Kurven: Experiment korrigiert. Nähere Bezeichnungen nur bei Au durchgeführt. Für die anderen Elemente gilt entsprechendes.
Experiment: — — (· · ·).
K- und L-Photoelektronen: AS +——+—; ES ⊡——⊡—.
Elektronen zweiter Art: AS △——△—; ES ⊙——⊙—.

als im Anschluß an Kulenkampff. Die Rechnung nach beiden Formeln zeigte nun, daß die theoretischen Werte im Anschluß an Kulenkampff wesentlich kleiner ausfielen als im Experiment, während die Formel im

[1]) H. Küstner, Ann. d. Phys. **14**, 857, 1932.

Anschluß an Lenard von allen Küstnerschen Formeln die beste Übereinstimmung mit dem Experiment lieferte. Da überdies der Verlauf der Kurven durch die Wahl der Formel nur recht wenig beeinflußt wurde, so wurde allen folgenden Betrachtungen die Formel Küstner-Lenard zugrunde gelegt. Die Rechnungen wurden für Cu (29), Sn (50), W (74), Au (79) und Bi (83) an *AS* und *ES* durchgeführt (Fig. 7). Dabei wurde, um der Rückdiffusion Rechnung zu tragen und um den experimentellen Befund für die Asymmetrie befriedigend wiederzugeben, nicht der volle Wert von $\beta = \frac{v}{c}$, sondern nur $0{,}4\,\beta$ eingesetzt (Küstner[1]), VIII.). Die Rechnung wurde gesondert für *K*- und *L*-Photoelektronen und Elektronen zweiter Art durchgeführt. Zur Berechnung der Absorptionskoeffizienten α_p und der Schwächungskoeffizienten μ_p der Primärstrahlung im Metall wurde die Formel von Jönsson (Kirchner, l. c. S. 251) herangezogen. Die Ausbeutekoeffizienten u_E für Elektronen zweiter Art an der *K*-Bandkante wurden nach den Meßwerten von Compton[2]) und von Stockmeyer[3]) interpoliert bzw. extrapoliert. Für die Elektronen zweiter Art an der *L*-Bandkante wurde u_E nach den beiden einzigen vorliegenden Werten Augers[4]) für Krypton (0,87) und Xenon (0,75) extrapoliert.

Vergleicht man die so errechneten Kurven mit dem Experiment, so ergibt sich folgendes: qualitativ entspricht der Verlauf der errechneten Kurven dem der beobachteten. Quantitativ betragen die größten Unterschiede zwischen Theorie und Experiment bei Verwendung der Formel Küstner-Lenard höchstens etwa 40%. Eine bessere Übereinstimmung ist im Hinblick auf die zahlreichen Faktoren, die in die Rechnung eingehen und als bekannt vorausgesetzt werden müssen, kaum zu erwarten.

Im einzelnen ergibt sich folgendes: für Elemente, bei denen die *K*-Photoelektronenemission vorherrscht, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment auf der langwelligen Seite des Maximums gut; auf der kurzwelligen Seite liefert die Theorie zu große Werte für die Emission. Demgegenüber verläuft für die Schwerelemente, bei denen fast allein *L*-Photoelektronen emittiert werden, die theoretische Kurve überall unter der experimentellen.

---

[1]) H. Küstner, Ann. d. Phys. **14**, 857, 1932.
[2]) A. H. Compton, Phil. Mag. (7) **8**, 961, 1929.
[3]) W. Stockmeyer, Ann. d. Phys **12**, 94, 1932.
[4]) P. Auger, Ann. de phys. **6**, 224, 1926.

Die Lage des Maximums ist bei den theoretischen Kurven zu weit in Richtung kurzer Wellenlängen verschoben; auch erscheint es bei weitem nicht so ausgeprägt wie im Experiment. Auf seine Lage und auf den Verlauf der Kurve an der kurzwelligen Seite ist aber von großem Einfluß, welche Annahmen man über die Funktion $F(\lambda)$ macht. Gerade im kurzwelligen Gebiet ist man, wie unter III. gezeigt wurde, gezwungen, auf die Comptonsche Theorie zurückzugreifen, wobei man dem geradlinigen Verlauf der Photoabsorption Zwang antun muß. Würde man, entsprechend dem durch □ markierten oberen Kurvenzug von Fig. 2, im kurzwelligen Gebiet etwas größere Werte von $F(\lambda)$ annehmen, so würde man, abgesehen von einem konstanten Faktor, für die Elektronenemission der Schwerelemente rechnerisch ein Maximum erhalten, das an derselben Stelle liegt und ebenso scharf ausgeprägt ist wie im Experiment. Ob in der Tat die obere Kurve der Fig. 2 $F(\lambda)$ besser wiedergibt als die ausgezogene, müssen weitere Versuche lehren.

VI. Sprünge der Elektronenemission an den Bandkanten.

1. L-Bandkanten. Die Einzelsprünge der Elektronenemission an den L_{I}-, L_{II}- und L_{III}-Bandkanten treten, wie der zehnfache Maßstab in Fig. 3 zeigt, besonders deutlich bei den Schwerelementen hervor. Wie aus den Ergebnissen zu folgen scheint, ist jede dieser Kanten etwa zu gleichen Teilen an der Emission beteiligt. Besonders deutlich zeigt sich bei Au und Pb unmittelbar nach Überschreiten der L_{I}-Bandkante eine Wiederabnahme der Elektronenemission, was darauf hindeutet, daß die Emission der L-Elektronen zweiter Art mit steigender Frequenz schnell abklingt. Der durch die Elektronenemission aller drei L-Bandkanten zusammen bedingte Ionisationssprung ist in Fig 6 in Bruchteilen des KW eingetragen.

2. K-Bandkante. Unmittelbar nach Überschreiten der K-Bandkante haben die K-Photoelektronen die kinetische Energie 0, da der ganze in der K-Schale absorbierte Energieanteil zur Abtrennungsarbeit des K-Photoelektrons verwendet wird. Der Elektronenemissionssprung an der K-Bandkante ist demnach nur den Elektronen zweiter und dritter Art zuzuschreiben. Es fragt sich nun, welcher Bruchteil des Sprunges auf Elektronen dritter Art entfällt und welcher Anteil an Elektronen zweiter Art übrigbleibt. Eine erste diesbezügliche Korrektur hat bereits Küstner bei seiner Untersuchung an Ta und W durchgeführt. Beträgt nämlich die Ionisation durch

L-Elektronen bei Bestrahlung des Metalls mit allen Linien seiner K-Serie das r-fache des Kammerwertes, und ist bei Erregung in unmittelbarer kurzwelliger Nachbarschaft der K-Serie die Ionisation durch den Sprung s-mal, durch die austretende charakteristische Sekundärstrahlung t-mal so groß wie der KW, so hat man von s noch den Betrag $r \cdot t$ abzuziehen, um festzustellen, das Wievielfache des KW an der Bandkante auf Elektronen zweiter Art kommt. Diese Korrektur ist aber offenbar unzureichend, wie folgende Betrachtung lehrt. Bei der Bestimmung von r wird die L-Elektronenemission nur durch Strahlen erregt, die senkrecht zur Oberfläche in das Metall eintreten. Demgegenüber werden die Elektronen dritter Art von der im Metallinnern selbst emittierten charakteristischen Sekundärstrahlung in Freiheit gesetzt. Von dieser charakteristischen Sekundärstrahlung tritt aber nur ein sehr kleiner Bruchteil senkrecht zur Metalloberfläche aus; der größte Teil derselben verläßt die Metalloberfläche unter einem mehr oder minder großen optischen Ausfallswinkel. Je tangentialer diese Anteile der charakteristischen Sekundärstrahlung austreten, desto weniger tragen sie zur Ionisationsmessung der charakteristischen Strahlung bei, desto stärker sind sie aber an der Emission von Elektronen dritter Art beteiligt, weil um so mehr Elektronen dritter Art aus der Platte austreten können, je geringer die Tiefe ist, in der sie entstehen. Hieraus folgt, daß die Ionisation durch die aus dem Metall selbst austretende charakteristische Strahlung im Vergleich zu derjenigen, die man senkrecht auf das Metall auffallen läßt, bei der oben beschriebenen Korrektur zu gering bewertet wird. Der oben eingesetzte Wert von $r \cdot t$ muß also durch eine Korrektur vergrößert werden.

Zur Berechnung dieses Korrekturfaktors machen wir zwei Annahmen: erstens habe das Metall „Sättigungsdicke" für charakteristische Strahlen: wir dürfen also mit unendlicher Dicke rechnen. Zweitens sei die Tiefe, aus der L-Elektronen oder auch Elektronen dritter Art austreten können, so gering, daß innerhalb derselben die Zahl der absorbierten charakteristischen Strahlungsquanten überall als gleich angesehen werden darf.

Es mögen N_p Strahlungsquanten, die die charakteristische Sekundärstrahlung gerade anregen, senkrecht auf die Platte fallen. Sind α_p bzw. μ_p ihr Absorptionskoeffizient bzw. ihr Schwächungskoeffizient im Metall, so werden in der Tiefe x längs $\mathrm{d}x$

$$N_p \cdot e^{-\mu_p x} \cdot \alpha_p \, \mathrm{d}x$$

Primärquanten absorbiert. Entsteht im Bruchteil q aller Absorptionsakte ein charakteristisches Sekundärstrahlungsquant, so werden bei der allseitig gleichen Richtungsverteilung derselben in den Raumwinkel zwischen φ und $\varphi + \mathrm{d}\varphi$ (Fig. 8)

$$N_p \cdot e^{-\mu_p x} \cdot \alpha_p \cdot q \cdot \frac{\sin \varphi}{2} \, \mathrm{d}\varphi \, \mathrm{d}x$$

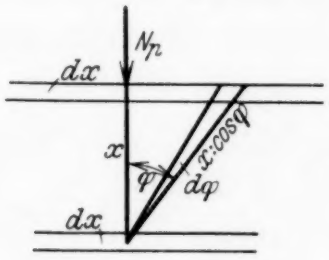


Fig. 8.

charakteristische Quanten treten; ist deren Schwächungskoeffizient μ_c, so erreicht die Oberfläche nach Durchlaufen des Weges $x : \cos \varphi$ nur der Bruchteil

$$e^{-\frac{\mu_c}{\cos \varphi} x}.$$

Die Zahl N_c aller diffus aus der Oberfläche austretenden Quanten ist also:

$$N_c = N_p \cdot q \cdot \frac{\alpha_p}{2} \cdot \int_{x=0}^{x=\infty} \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi/2} e^{-\left(\mu_p + \frac{\mu_c}{\cos \varphi}\right) x} \cdot \sin \varphi \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}\varphi$$

$$= N_p \cdot q \cdot \frac{\alpha_p}{2 \mu_p} \cdot \left[1 - \frac{\mu_c}{\mu_p} \cdot \ln\left(1 + \frac{\mu_p}{\mu_c}\right)\right].$$

Ist α_c der Absorptionskoeffizient der charakteristischen Strahlung, so wird von allen Strahlungsquanten, die in die Oberflächenschicht $\mathrm{d}x$ zwischen φ und $\varphi + \mathrm{d}\varphi$ eintreten, $\frac{\alpha_c}{\cos \varphi} \cdot \mathrm{d}x$ absorbiert. Für die Zahl $\mathrm{d}N_c$ aller charakteristischen Sekundärstrahlungsquanten, die in der Oberflächenschicht $\mathrm{d}x$ absorbiert werden, folgt dann:

$$\mathrm{d}N_c = N_p \cdot q \cdot \frac{\alpha_p \cdot \alpha_c}{2} \, \mathrm{d}x \int_{x=0}^{x=\infty} \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi/2} e^{-\left(\mu_p + \frac{\mu_c}{\cos \varphi}\right) x} \cdot \operatorname{tang} \varphi \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}\varphi$$

$$= N_p \cdot q \cdot \frac{\alpha_p \cdot \alpha_c}{2 \mu_p} \cdot \mathrm{d}x \cdot \ln\left(1 + \frac{\mu_p}{\mu_c}\right).$$

Also verhält sich die Zahl der charakteristischen Quanten, die in der Oberflächenschicht absorbiert werden und damit zur Erzeugung von Elektronen dritter Art zur Verfügung stehen, zur Zahl der austretenden charakteristischen Quanten wie

$$\frac{\mathrm{d}N_c}{N_c} = \alpha_c \,\mathrm{d}x \cdot \frac{\ln\left(1+\frac{\mu_p}{\mu_c}\right)}{1-\frac{\mu_c}{\mu_p}\cdot\ln\left(1+\frac{\mu_p}{\mu_c}\right)}.$$

Fallen demgegenüber bei senkrechter Bestrahlung der Platte mit ihrer eigenen charakteristischen K-Strahlung $N_{0,c}$ Quanten auf die Platte, so ist die Zahl derer, die innerhalb einer Oberflächenschicht $\mathrm{d}x$ absorbiert werden und daher zur Emission von L-Photoelektronen zur Verfügung stehen, gleich

$$\mathrm{d}N_{0,c} = N_{0,c}\cdot\alpha_c\cdot\mathrm{d}x.$$

Ist nun $N_c = N_{0,c}$, d. h. ist die Zahl der in einem Versuch diffus austretenden charakteristischen Quanten und die Zahl der im anderen senkrecht auffallenden charakteristischen Quanten gleich, so muß auch die Ionisation durch beide gleich sein. Dann folgt aus den beiden letzten Gleichungen für das Zahlenverhältnis der Elektronen dritter Art und der L-Elektronen

$$\frac{N_3}{N_L} = \frac{\mathrm{d}N_c}{\mathrm{d}N_{0,c}} = \frac{\ln\left(1+\frac{\mu_p}{\mu_c}\right)}{1-\frac{\mu_c}{\mu_p}\cdot\ln\left(1+\frac{\mu_p}{\mu_c}\right)} = f.$$

Das ist der Korrekturfaktor, mit dem $r\cdot t$ zu multiplizieren ist. Er läßt sich recht genau bestimmen, da er nur die recht gut bekannten Schwächungskoeffizienten enthält. Sein Wert ist beträchtlich: für W ist er beispielsweise gleich 2,59.

In derselben Weise läßt sich auch für kürzere Wellenlängen als die der K-Bandkante der Anteil $r\cdot t\cdot f$ der Elektronen dritter Art an der Gesamtemission berechnen und von dieser in Abzug bringen, wenn man die entsprechenden Beobachtungswerte für die charakteristische Strahlung sowie von μ_p einsetzt. Dies ist in der Fig. 7 geschehen (gestrichelte Kurve). Der Charakter der ursprünglich beobachteten Kurven wird hierdurch, besonders bei den Schwerelementen, völlig verändert, wie ein Vergleich der Fig. 3 und 7 zeigt. An Stelle des ursprünglich beobachteten großen

Sprunges tritt eine wesentlich kleinere Spitze, die der Emission von Elektronen zweiter Art entspricht und sehr schnell abklingt. Hieran schließt sich der allmähliche Anstieg der Ionisation durch die K-Photoelektronen an, deren kinetische Energie von der Bandkante her von 0 aus wächst. Interessant ist es, daß sich nach den Korrekturen auch der K-Emissionssprung von Au[1]) seiner Größe nach demjenigen seiner Nachbarelemente gut einreiht, während der unkorrigierte Au-K-Sprung in Fig. 3 und 6 offenbar beträchtlich zu klein ist, da das Au-Blech (vgl. II.) nur Grenzdicke für Photoelektronen, nicht aber Sättigungsdicke für Elektronen dritter Art besaß. Die Kurven für Au zeigen nunmehr gute Übereinstimmung mit den von Schenck gemessenen Kurven, bei denen er die Elektronenemission dritter Art eliminiert hat. Die der K-Bandkante entsprechende schmale Spitze konnte bei den von Schenck verwendeten inhomogenen Erregerstrahlen von diesem naturgemäß nicht beobachtet werden. Zu bemerken ist freilich, daß es bei der Versuchsanordnung des Verfassers nur bei Ta und W möglich war, die Intensität der von der Platte emittierten charakteristischen Strahlung in unmittelbarer Nachbarschaft der K-Bandkante einigermaßen genau zu extrapolieren. Bei der Schärfe der Emissionsspitzen ist deren Höhe deshalb verhältnismäßig unsicher; sicher ist aber, daß die Elektronen zweiter Art nur einen geringen Anteil an dem beobachteten K-Emissionssprung haben, und daß dieser im wesentlichen den Elektronen dritter Art zuzuschreiben ist. Vergleicht man nunmehr nach Anbringen der Korrektur Theorie und Experiment an der K-Bandkante und auf der kurzwelligen Seite derselben für die Schwerelemente, so zeigt sich, daß die Größe des Sprunges durch Elektronen zweiter Art in beiden befriedigend übereinstimmt. Mehr kann man nicht aussagen, da der Ausbeutekoeffizient u_E der charakteristischen Elektronenemission, der als Proportionalitätsfaktor in die Rechnung eingeht [Küstner, l. c. Formel (26)], aus den Messungen von Compton[2]) und von Stockmeyer[3]) durch weite Extrapolation gewonnen werden muß (vgl. V.). Demgegenüber steigt einerseits die K-Photoelektronenemission in der Theorie wesentlich langsamer an als im Experiment nach Anbringen der Korrektur; andererseits liefert die Theorie auch keineswegs ein so schnelles Abklingen der Elektronenemission zweiter Art, wie es das Experiment nach Anbringen der Korrektur auf Elektronen dritter Art erwarten läßt.

---

[1]) Für Au wurde die Korrektur entsprechend der geringen Dicke besonders berechnet. Näheres hierüber an anderer Stelle.

[2]) A. H. Compton, Phil. Mag (7) **8**, 961, 1929.

[3]) W. Stockmeyer, Ann. d. Phys. **12**, 94, 1932.

Zusammenfassend darf wohl gesagt werden, daß die Küstnersche Theorie die Elektronenemission der Elemente bei Verwendung der im Anschluß an Lenard gewonnenen Formel qualitativ und quantitativ befriedigend wiedergibt, wenn man berücksichtigt, daß zahlreiche Faktoren in die Rechnung eingehen, deren Werte experimentell noch nicht hinreichend genau bestimmt worden sind.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Elektronenemission von Fe, Cu, Mo, Ag, Sn, Ta, W, Au, Pb und Bi an der Eintrittsseite und von Cu, Sn und Au an der Austrittsseite mit monochromatischen Röntgenstrahlen untersucht und bei Cu, Sn, W, Au und Bi mit der Küstnerschen Theorie verglichen.

2. Die erstmalig von Glocker aufgestellte Beziehung zwischen Luftionisation und Energie der Röntgenstrahlen wird auf Grund von Versuchsergebnissen jüngeren Datums neu berechnet. Für $\lambda > 0{,}4\,\text{Å}$ ist die Übereinstimmung mit Glockers Werten vorzüglich. Für kürzere Wellenlängen zeigt sich eine Abweichung bis etwa 22%; ob sie zu Recht besteht, ist aus Mangel an hinreichendem experimentellen Material nicht zu entscheiden.

3. Der Sprung der Elektronenemission an der *K*- und an den *L*-Bandkanten steigt mit der Atomnummer des bestrahlten Elements stark an.

4. Es wird indessen gezeigt, daß dieser Sprung, wenigstens bei den Schwerelementen, nur zu einem verhältnismäßig kleinen Anteil auf Emission von Elektronen zweiter Art zurückzuführen ist, und daß der Hauptanteil des Sprunges von der Emission von Elektronen dritter Art herrührt, die ihr Entstehen der vom Metall emittierten und in ihm reabsorbierten charakteristischen Sekundärstrahlung verdanken.

5. Das Maximum der Elektronenemission liegt für alle Elemente bei etwa 0,19 Å.

6. Die Küstnersche Theorie gibt bei Verwendung seiner im Anschluß an Lenard gewonnenen Formel die experimentell bestimmte Elektronenemission im allgemeinen qualitativ und quantitativ so befriedigend wieder, als im Hinblick auf die zahlreichen experimentell noch nicht genügend sichergestellten Faktoren, die in die Rechnung eingehen, zu erwarten ist.

Die Arbeit wurde im Laboratorium für Medizinische Physik an der Chirurgischen Universitätsklinik ausgeführt. Meinen herzlichsten Dank sage ich Herrn Prof. Dr. Hans Küstner für Anregung und stete Förderung der Arbeit. Danken möchte ich auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die durch Überlassung einer Stabilivoltanlage die Durchführung der Arbeit ermöglichte, ferner der Firma Osram G. m. b. H. für die gütigst überlassenen Molybdänbleche, sowie der Firma Siemens & Halske für die freundliche Schenkung der Tantal- und Wolframbleche.

Bemerkung zur Streuung gleichartiger Teilchen.

Von **Theodor Sexl** in Wien.

(Eingegangen am 23. Dezember 1932.)

Vorliegende Mitteilung gibt die Verallgemeinerung eines Resultats von Mott[1]) und läßt sich in dem Theorem zusammenfassen: Untersucht man die Streuung von Teilchen, die nach dem Coulombschen Gesetz aufeinander wirken, für den Fall, daß die zusammenstoßenden Teilchen gleichartig sind und den Spin I besitzen, so sagt die Wellenmechanik aus, daß sich die nach der Newtonschen Mechanik zu erwartende Teilchenzahl mit dem Faktor

$$1 + \frac{2}{2I+1}\,\frac{\operatorname{tg}^2\vartheta}{1+\operatorname{tg}^4\vartheta}\cos(\varkappa \ln \operatorname{tg}\vartheta)$$

multipliziert, falls die Teilchen der Bosestatistik genügen, mit dem Faktor

$$1 - \frac{2}{2I+1}\,\frac{\operatorname{tg}^2\vartheta}{1+\operatorname{tg}^4\vartheta}\cos(\varkappa \ln \operatorname{tg}\vartheta),$$

falls die Teilchen der Fermistatistik genügen.

Beweis: Im Schwerpunktssystem der als gleichartig vorausgesetzten Teilchen hat die Schrödingergleichung des Problems

$$\Delta\,\psi + \frac{2\,\mu}{\hbar^2}(E_r - V)\,\psi = 0$$

(μ = reduzierte Masse $= m/2$, E_r = Relativenergie $= \mu v^2/2$, $V = e^2Z^2/r$) bei Berücksichtigung der Randbedingungen asymptotisch die Lösung

$$\psi \sim J + f(\vartheta')\cdot S, \tag{1}$$

wobei J die ebene einfallende Welle des Coulombfeldes, S die inhomogene Streuwelle und $f(\vartheta')$ den Winkelfaktor bedeutet. J und S werden explizit nicht benötigt, $f(\vartheta')$ hat den Wert

$$f(\vartheta') = -\frac{r^*}{4\sin^2\frac{\vartheta'}{2}}\exp.\left(-i\,\frac{\varkappa}{2}\ln 2\sin^2\frac{\vartheta'}{2}\right), \tag{1a}$$

wobei r^* den klassisch gerechneten kürzesten Abstand des Teilchens bei zentralem Stoß bedeutet: $r^* = e^2Z^2/\mu v^2/2$ und $\varkappa = r^*k$ ist, mit der Wellenzahl $k = \mu v/\hbar$. ϑ' bedeutet den Ablenkungswinkel des als stoßend aufgefaßten Teilchens in den Relativkoordinaten.

---

[1]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 259, 1930.

Die auftretenden Eigenfunktionen (1) dieses aperiodischen Stoßproblems sind zunächst vollständig entartet. Symmetrische und antisymmetrische Lösung unterscheiden sich durch keine endliche Energiedifferenz, man kann vielmehr für jeden Wert der Energie symmetrische und antisymmetrische Eigenfunktionen konstruieren. Da nun bei einer Vertauschung der beiden Teilchen der Faktor S der Lösung (1), der nur von den Relativkoordinaten abhängt, unverändert bleibt, der winkelabhängige Faktor $f(\vartheta')$ jedoch bei Vertauschung der beiden Teilchen in $f(\pi - \vartheta')$ übergeht, lautet die symmetrische Wellenfunktion

$$S\left\{f(\vartheta') + f(\pi - \vartheta')\right\} = \mathfrak{S},$$

die antisymmetrische hingegen

$$S\left\{f(\vartheta') - f(\pi - \vartheta')\right\} = \mathfrak{A}.$$

Die Frage, welche Eigenfunktionen man nun zur Beschreibung der Teilchen zugrundezulegen hat, hängt von der für die Teilchen gültigen Statistik ab. 1. Genügen die Teilchen der Bosestatistik, so müssen die symmetrischen Wellenfunktionen zugrundegelegt werden und es verhält sich dann das Gewicht der in den Kernmomenten und in den Kernkoordinaten symmetrischen Lösung zu der in den Kernmomenten und in den Kernkoordinaten antisymmetrischen Lösung wie $(I+1)(2I+1)$ zu $I(2I+1)$. Die Wahrscheinlichkeit, eines der beiden Teilchen in der vorgegebenen Streurichtung ϑ' zu finden, wird daher

$$\frac{(I+1)(2I+1)|\mathfrak{S}|^2 + I(2I+1)|\mathfrak{A}|^2}{(2I+1)^2}.$$

Geht man zum ursprünglichen Koordinatensystem zurück, so folgt aus den gleichen rein kinematischen Betrachtungen wie in der Newtonschen Mechanik, die in der Wellenmechanik unverändert ihre Gültigkeit behalten, daß der Winkel ϑ' zu verdoppeln ist: $\vartheta' = 2\vartheta$. Bei Einsetzung der durch (1a) gegebenen Werte findet man nach einer einfachen Zwischenrechnung, wenn man gleichzeitig durch die nach der Newtonschen Mechanik zu erwartende Teilchenzahl dividiert,

$$1 + \frac{2}{2I+1}\,\frac{\operatorname{tg}^2\vartheta}{1+\operatorname{tg}^4\vartheta}\cos(\varkappa \ln \operatorname{tg}\vartheta). \tag{2}$$

2. Genügen aber die den Spin I besitzenden Teilchen der Fermistatistik, so müssen die antisymmetrischen Wellenfunktionen zugrundegelegt werden. Das Gewicht der in den Kernmomenten antisymmetrischen, in den Kernkoordinaten symmetrischen Lösung ist dann im Verhältnis $I(2I+1)$ zu $(I+1)(2I+1)$ kleiner als das Gewicht der in den Kern-

momenten symmetrischen, in den Kernkoordinaten antisymmetrischen Lösung. Die Wahrscheinlichkeit, eines der beiden Teilchen in der vorgegebenen Streurichtung ϑ' zu finden, wird

$$\frac{I(2I+1)|\mathfrak{S}|^2 + (I+1)(2I+1)|\mathfrak{A}|^2}{(2I+1)^2}$$

oder bei Einsetzung der entsprechenden Werte und Division durch die nach der Newtonschen Mechanik zu erwartende Teilchenzahl

$$1 - \frac{2}{2I+1}\,\frac{\operatorname{tg}^2\vartheta}{1+\operatorname{tg}^4\vartheta}\cos(\varkappa \ln \operatorname{tg}\vartheta), \tag{3}$$

q. e. d.

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität.

Zur Theorie der galvanomagnetischen und galvanoelastischen Effekte.

Von **N. Akulov** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Dezember 1932.)

Es wird das Anisotropiegesetz für die elektrische Leitfähigkeit von magnetisierten Einkristallen abgeleitet und auf Grund von früher zur Berechnung der Magnetostriktion angewandten Methoden eine Theorie der galvanomagnetischen und galvanoelastischen Effekte gegeben.

§ 1. Einleitung. Die elektrische Leitfähigkeit der Metalle wird unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes verändert[1]). In ferromagnetischen Metallen kann dieser Effekt schon bei kleinen Feldstärken beobachtet werden. In diesem Falle ist die Leitfähigkeitsänderung eine Funktion der Magnetisierungsintensität (J). Nur in sehr starken Feldern hat man eine Abhängigkeit von der Feldstärke selbst[2]). Dabei spielt eine wesentliche Rolle nicht nur der Absolutwert der Magnetisierung, sondern auch die Richtung des Magnetisierungsvektors relativ zu der des elektrischen Feldes (E). Der Longitudinaleffekt zeigt z. B. ein anderes Vorzeichen wie der Transversaleffekt[3]).

Einkristalle weisen außerdem nicht nur eine Abhängigkeit von den relativen Lagen der Vektoren E und J auf, sondern auch eine Abhängigkeit von den Richtungen dieser Vektoren in bezug auf die Kristallachsen[4]).

Wir wollen hier den Weg zur Entwicklung einer Theorie beschreiben, die diese galvanomagnetischen und ebenso auch galvanoelastischen Erscheinungen erklärt und quantitativ beschreibt[5]).

§ 2. Das Anisotropiegesetz für den Fall der Sättigung. Infolge der Anisotropie eines bis zur Sättigung magnetisierten Einkristalls fällt *die Richtung des elektrischen Stromes nicht mit der des elektrischen Feldes zusammen.*

---

[1]) Siehe L. W. Mc Keehan, Phys. Rev. (2) **35**, 657, 1930.
[2]) P. L. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 782, 1928; **123**, 791, 1929.
[3]) O. Stierstadt, Phys. Rev. (2) **37**, 1356, 1931.
[4]) W. Webster, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 196, 1926; **114**, 611, 1927. Vgl. W. Gerlach, Ann. d. Phys. **14**, 611, 1932.
[5]) Eine ausführlichere Darstellung erscheint in der ZS. f. Phys. d. Sowjetunion.

Das Ohmsche Gesetz kann dann in der folgenden Weise geschrieben werden: Der Strom ist

$$\mathfrak{U} = \mathfrak{L}\,\mathfrak{E}, \tag{1}$$

wo $\mathfrak{L}$ den Leitfähigkeitstensor bedeutet.

Die Komponenten dieses Tensors sind Funktionen der Magnetisierungsrichtung $\mathfrak{s}\,(s_1 s_2 s_3)$. Nimmt man an, daß sie nach ganzzahligen Potenzen von S_i entwickelt werden können, so erhält man aus einfachen Symmetriebetrachtungen für Eisenkristalle (als die ersten Glieder einer Entwicklung nach Potenzen von S_i):

$$\left.\begin{aligned} L_{ii} &= L_0 + a_1 S_i^2, \\ L_{ij} &= a_2 S_i S_j \quad (i, j = 1, 2, 3, \quad i \neq j). \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Hier sind a_1 und a_2 für den galvanomagnetischen Effekt charakteristische Parameter und L_0 die Leitfähigkeit des unmagnetisierten Einkristalls.

Bei gewöhnlichen Messungen ermittelt man die Stromkomponente längs der Richtung des elektrischen Feldes $(E/|E|)$ und man erhält nach Division durch $|E|$ die Leitfähigkeit

$$L = \frac{(\mathfrak{U} \cdot \mathfrak{E})}{|\mathfrak{E}|^2}. \tag{3}$$

Setzt man (1) und (2) in (3) ein, so wird

$$\begin{aligned} L = L_0 &+ a_1 (S_1^2 e_1^2 + S_2^2 e_2^2 + S_3^2 e_3^2) \\ &+ 2\,a_2 (S_1 S_2 e_1 e_2 + S_2 S_3 e_2 e_3 + S_3 S_1 e_3 e_1), \end{aligned} \tag{4}$$

wo $e_i = (\mathfrak{E}/|\mathfrak{E}|)_i$, d. h. die Komponenten der Feldrichtung in bezug auf die tetragonalen Achsen des Kristalls sind.

Zieht man in Betracht, daß a_1 und a_2 im allgemeinen relativ zu L_0 klein sind, so hat man

$$\frac{\delta L}{L} = -\frac{\delta R}{R}. \tag{5}$$

Nach (4) erhält man dann:

$$\frac{\delta R}{R} = \varrho_1 (S_1^2 e_1^2 + S_2^2 e_2^2 + S_3^2 e_3^2) + 2\varrho_2 (S_1 S_2 e_1 e_2 + S_2 S_3 e_2 e_3 + S_3 S_1 e_3 e_1), \tag{6}$$

wo $\varrho_i = -\dfrac{a_i}{L_0}$ ist.

Vergleicht man die Formel (6) mit den Messungsergebnissen von Webster für einen bis zur Sättigung magnetisierten Eiseneinkristall, so erhält man für die Abhängigkeit von der Magnetisierungsrichtung, ebenso auch für diejenige von der Feldrichtung $\mathfrak{E}/(\mathfrak{E})$ in Übereinstimmung innerhalb der Grenzen der Messungsfehler (die aber ziemlich groß sind, etwa 10%).

Aus diesem Vergleich ergibt sich, daß ϱ_1 *klein gegen* ϱ_2 ist, so daß der galvanomagnetische Effekt in Eiseneinkristallen in erster Annäherung schon durch das zweite Glied von (6) beschrieben werden kann [1]).

Die ungefähren Werte dieser Parameter sind:

$$\left.\begin{aligned} \varrho_1 &\approx 0{,}5 \cdot 10^{-2}, \\ \varrho_2 &= 6{,}0 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

(Einige Meßergebnisse von Webster liefern für ϱ_1 noch kleinere Werte.)

§ 3. Die Leitfähigkeit als Funktion der Magnetisierungsintensität. Die Formeln (4) und (6) beziehen sich auf die Sättigungsmagnetisierung. Sie sind also auch für die „spontan" magnetisierten Teilgebiete des Kristalls gültig. Nach der früher zur Berechnung der Magnetostriktion ausgearbeiteten Methode läßt sich jetzt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Magnetisierungsintensität ableiten.

Da für Eiseneinkristalle das Anisotropiegesetz (4) für die Leitfähigkeit mit dem für die Magnetostriktion [2]) zusammenfällt, können wir, ohne die Rechnungen zu wiederholen, die Formeln für die Magnetostriktion als Funktion der Intensität J benutzen [3]). Dabei müssen an die Stelle der Anisotropieparameter $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ die Parameter ϱ_1 und ϱ_2 eingesetzt werden.

Man hat also für das Intervall $0 \leqq J \leqq J_A$, wo J_A der Anisotropiepunkt ist, nach den Formeln von Heisenberg [4]):

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\delta R}{R}\right)_{100} &= -\frac{2}{3}\,\varrho_1\,(-1+\sqrt{1+3\,j^2}), \\ \left(\frac{\delta R}{R}\right)_{110} &= -\frac{1}{6}\,\varrho_1\,(2-\sqrt{4-6\,j^2}), \\ \left(\frac{\delta R}{R}\right)_{111} &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

---

[1]) Setzt man in (6) $e_i = S_i$, so erhält man als Spezialfall die früher gegebene Formel (N. Akulov, ZS. f. Phys. **59**, 254, 1930).

[2]) N. Akulov, ZS. f. Phys. **52**, 389, 1928.

[3]) N. Akulov, ebenda **69**, 78, 1931; W. Heisenberg, ebenda **69**, 287, 1931.

[4]) W. Heisenberg, ebenda **69**, 287, 1931.

und für das Intervall zwischen J_A und $J_{\text{Sätt.}}$ (Drehprozeß) nach den vom Verfasser für die Magnetostriktion[1]) abgeleiteten Formeln:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\delta R}{R}\right)_{100} &= -\frac{2}{3}\varrho_1,\\ \left(\frac{\delta R}{R}\right)_{110} &= -\frac{\varrho_1}{3}-\varrho_2\left(j^2-\frac{1}{2}\right),\\ \left(\frac{\delta R}{R}\right)_{111} &= -\varrho_2\left(j^2-\frac{1}{3}\right).\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

$$\left[(J_A)_{100}=J_{\text{Sätt.}},\quad (J_A)_{110}=\frac{1}{\sqrt{2}}J_{\text{Sätt.}},\quad (J_A)_{111}=\frac{1}{\sqrt{3}}J_{\text{Sätt.}}\right].$$

Die unter Benutzung von (7) nach (8) und (9) berechneten Kurven sind in Fig. 1 mit den Messungsergebnissen von L. Webster zusammengestellt. Man sieht, daß die Übereinstimmung befriedigend ist.

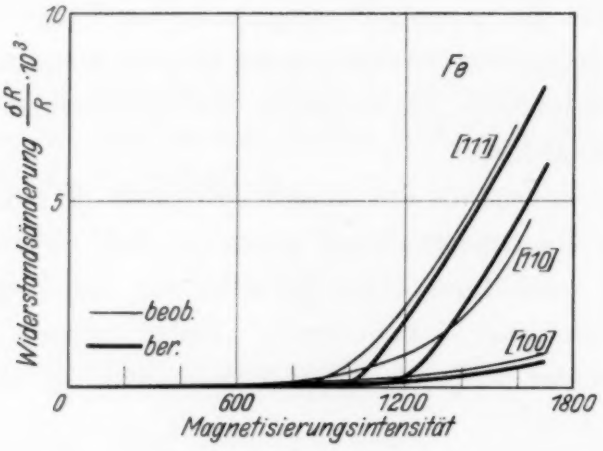


Fig. 1.

Wegen der Kleinheit von ϱ_1 gegen ϱ_2 ergibt der Inversionsprozeß [Formel (8)] einen viel kleineren Effekt als der Drehprozeß [Formel (9)].

§ 4. Galvanoelastischer Effekt. Die Eigenschaften der Polykristalle. Bekanntlich kann die Leitfähigkeit in ferromagnetischen Metallen durch elastische Spannungen verändert werden (galvanoelastischer Effekt).

Besonders groß ist dieser Effekt in Permalloy[2]), also einem Material mit großer Anfangssuszeptibilität.

Die Erscheinung ist ein einfaches Analogon zu der Mechano- oder Elastostriktion (d. h. der Striktion unter dem Einfluß einer elastischen

[1]) N. Akulov, ZS. f. Phys. **69**, 78, 1931; W. Heisenberg, ebenda **69**, 287, 1931.

[2]) Siehe L. W. Mc Keehan, l. c., S. 693.

Spannung). Auf die Möglichkeit eines solchen Effektes und seinen Zusammenhang mit dem ΔE-Effekt ist vom Verfasser und Kondorsky in einer kürzlich erschienenen Arbeit hingewiesen[1]).

Bei der Benutzung von (6) der dort gegebenen Verteilungsfunktion der Spine in deformierten Einkristallen kann auch der galvanoelastische Effekt berechnet werden.

Für die relative Zahl der Spine, die parallel bzw. antiparallel zu der i-Achse leichterer Magnetisierung gerichtet sind, hat man:

$$n = \frac{1}{6} + \frac{1}{2} S_i j + \frac{1}{6} \frac{\varkappa_1 \chi}{J_0^2} F (1 - 3 v_i^2) + \frac{1}{4} (3 S_i^2 - 1) j^2 \qquad (9)$$

und

$$\bar{n}_i = n_i - S_i j. \qquad (10)$$

Setzt man die Werte von n_i und $\bar{n}_i$ in die der Formel (10) der vorhergehenden Mitteilung analoge Formel:

$$\frac{\delta R}{R} = \sum \varrho_1 \left[\frac{1}{3} - (n_i + \bar{n}_i) \right] v_i^2 \quad (i = 1, 2, 3). \qquad (11)$$

ein, so erhält man die allgemeinen Ausdrücke für

1. den galvanomagnetischen Effekt,
2. den galvanoelastischen Effekt (für Einkristalle).

Für polykristallinisches Eisen findet man dann durch Bildung der Mittelwerte den Longitudinal- und den Transversaleffekt. Dabei ergibt sich, daß diese verschiedenes Vorzeichen haben.

Für den galvanoelastischen Effekt ergibt sich die folgende einfache Formel:

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{4}{15} \frac{\varrho_1 \varkappa_1}{J_0^2} \chi F. \qquad (12)$$

Man sieht, daß die Widerstandsänderung der magnetischen Suszeptibilität χ proportional ist.

Dadurch ist die starke Beeinflussung des Widerstandes durch elastische Spannungen in hochpermeablen Materialien verständlich.

Die wichtigsten magnetogalvanischen und elastischen Erscheinungen in Ferromagnetika können also jetzt leicht erklärt und in überraschend einfacher Weise quantitativ berechnet werden.

Zum Schluß gestatte ich mir, dem preußischen Ministerium für Wissenschaft, Kunst und Volksbildung für ein Stipendium, das meinen Aufenthalt in Deutschland im Jahre 1930 ermöglichte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

[1]) N. Akulov u. E. Kondorsky, ZS. f. Phys. **78**, 801, 1932.

Nachtrag bei der Korrektur. In einer inzwischen erschienenen Arbeit kommen R. Gans und J. Harlem[1]), was den galvanomagnetischen Effekt anbetrifft, zu ähnlichen Vorstellungen. Sie benutzten dabei eine allgemeine Entwicklung nach den S_i bis einschließlich allen Gliedern der 6. Potenz. Es treten dann sieben Konstanten auf. Die von mir früher gegebene Formel[2]) ist (sowie auch die mit zwei Konstanten des Textes) natürlich ein Spezialfall der von Gans und Harlem verallgemeinerten. Sie entsteht aus seiner durch Nullsetzen einiger unabhängiger Koeffizienten, verbunden mit einer einfachen Umformung.

In derselben Arbeit geben Gans und Harlem eine Erweiterung des Anisotropiegesetzes für Magnetostriktion. Im allgemeinen scheint es unmöglich, aus Symmetrieeigenschaften allein, ohne willkürliche Annahmen [z. B. daß die Glieder von der Gestalt $\sqrt{\sum_i S_i^{2n}}$, $(n = 2, 3 \ldots)$ nicht auftreten können, wenn auch sie die Symmetriebedingungen erfüllen] das Anisotropiegesetz abzuleiten.

Deswegen wurde das Anisotropiegesetz für die Magnetostriktion vom Verfasser nicht aus Symmetrieeigenschaften, sondern durch Berechnung der Dipolenergie des Gitters abgeleitet[3]). Durch Berechnung der Gittersummen gelang es nicht nur, die allgemeinen Ausdrücke für die magnetische Deformationsenergie und Magnetostriktion, sondern auch *den Absolutwert* der Magnetostriktion *für niedrige Temperaturen* zu ermitteln. Das Resultat steht in Übereinstimmung mit der Erfahrung[4]). In derselben Weise kann auch die Quadrupolenergie berücksichtigt werden. Dabei erhält man gerade diejenigen Glieder, die Gans und Harlem aus Symmetriebetrachtungen hinzufügen. Damit kann die Erweiterung begründet werden. Diese Glieder sind aber bei niedriger Temperatur (— 180° C) und bei Zimmertemperaturen klein und liegen in den Grenzen der Meßfehler.

Geht man nun von einer formularen Entwicklung aus, wie es z. B. im Falle der Leitfähigkeit beim gegenwärtigen Stande der Theorie unvermeidlich ist, so ist es ja immer nur eine Frage der Übereinstimmung mit der Erfahrung, welche Glieder man mitzunehmen hat.

Moskau, Physikalisches Institut der Staatsuniversität, Ferromagnetisches Laboratorium.

---

[1]) R. Gans u. J. Harlem, Ann. d. Phys. **15**, 516, 1932.
[2]) N. Akulov, ZS. f. Phys. **59**, 254, 1930, Formel IV.
[3]) N. Akulov, ebenda **52**, 389, 1928.
[4]) N. Akulov, ebenda **69**, 78, 1931.

Zur Untersuchung ultravioletter Strahlung.

Von **L. Zehnder** in Basel.

(Eingegangen am 24. Dezember 1932.)

Eine vom Verfasser vorausgesagte, unsichtbare, äußerst schwache Strahlung wird durch die von Gurwitsch entdeckten mitogenetischen Strahlen anscheinend bestätigt. Es werden Mittel aufgezeigt, um die spektralanalytische Untersuchung dieser Strahlen zu ermöglichen.

Vor langer Zeit habe ich aus der kinetischen Gastheorie und der mechanischen Wärmetheorie die selbstverständliche Folgerung gezogen, bei den Zusammenstößen der Molekeln und Atome entstehen in ihnen Schwingungen nicht nur bei höchsten, sondern auch bei tiefen Temperaturen, und alle diese Schwingungen geben zu Wellenbewegungen Veranlassung, die von den betreffenden Molekeln und Atomen als sichtbares oder unsichtbares Licht ausgestrahlt werden, wenn auch diese Strahlen bis dahin zum großen Teil noch nicht zu unserer Wahrnehmung gelangt seien. Ich schloß weiter, daß die Vorgänge der Kristallisation und des fundamentalen Aufbaues der Organismen auf dieser Strahlung beruhen müssen[1]). Diese Vermutung scheint sich nun durch die von Gurwitsch[2]) entdeckten „mitogenetischen Strahlen" zu bestätigen. Allerdings sind diese mitogenetischen Strahlen, wie ich vermutete, bei gewöhnlicher Temperatur äußerst schwach, so daß es Gurwitsch nur gelang, sie durch biologische Vorgänge nachzuweisen. Aber Stempell konnte später einen Einfluß solcher Strahlen auf chemisch-physikalische Vorgänge in den Liesegangschen Ringen beobachten[3]). Reiter und Gábor gelang es zuerst, eine wenn auch sehr schwache photographische Wirkung derselben zu erhalten[4]) und Rajewsky konnte unter geeigneter Umänderung des Zählers von Geiger und Müller in einen Lichtzähler sogar *überaus schwache* Wirkungen dieser mitogenetischen Strahlen registrieren[5]).

---

[1]) L. Zehnder, Entstehung des Lebens I, S. 12, 19, 25, 29, 37, 39ff. Freiburg i. Br. und Tübingen 1899.

[2]) A. Gurwitsch, Monographien aus dem Gesamtgebiet der Physiologie der Pflanzen und der Tiere **11** und **25**. Berlin 1926, 1932.

[3]) W. Stempell, Die unsichtbare Strahlung der Lebewesen. Jena 1932.

[4]) T. Reiter u. D. Gábor, Zellteilung und Strahlung, S. 28. Berlin 1928; vgl. auch Strahlentherapie **28**, 125, 1928.

[5]) B. Rajewsky, Phys. ZS. **32**, 121, 1931.

Diese im wesentlichen ultraviolette Strahlung ist auch für die Physiker und Chemiker von größter Bedeutung. Weil ich nach aller Voraussicht nie mehr in der Lage sein werde, bezügliche Untersuchungen selber auszuführen, gestatte ich mir, im folgenden auf einige Gesichtspunkte hinzuweisen, die dabei in Betracht kommen dürften.

Die spektralanalytische Untersuchung der bekanntlich bei der Kristallbildung und Kristallzerstörung in manchen Fällen entstehenden minimalen Fünkchen wird ohne Zweifel neue Erkenntnisse bringen. Wo es sich um schwächstes unsichtbares, um ultraviolettes Licht handelt, wird man namentlich die mit den strahlenden *gleichartigen* Substanzen, soweit sie nicht nutzbringend verwendet werden, nach Möglichkeit aus dem Strahlenweg beseitigen, wird z. B. den Schumannschen Vakuum-Quarzspektrograph und die photographisch wirksamsten Schumannplatten zu benutzen haben. Diese Schumannplatten könnten vielleicht chemisch und wohl auch physikalisch noch weiter sensibilisiert werden, letzteres dadurch, daß man in der photographischen Schicht nicht die Gelatinemenge nach Schumann bis auf etwa 1% der Gesamtmenge herabsetzt, vielmehr Gelatineschichten *oberflächlich* mit Bromsilber bestäubt oder bespritzt, derart, daß die zu untersuchenden ultravioletten Strahlen zuerst das Bromsilber durchsetzen, dann erst in die Gelatine eindringen und dort (restlos) absorbiert werden, wobei zwischen Gelatine- und Bromsilberschicht etwa noch eine fluoreszierende Substanz aufgespritzt werden mag. Durch Vorbelichtung oder gleichzeitige Zusatzbestrahlung oder chemische Nachbehandlung kann die sonst zu schwache ultraviolette Strahlung über den Schwellenwert der photographischen Empfindlichkeit der Bromsilberschicht gehoben werden, ebenso durch Temperatursteigerung der empfindlichen Schicht, nach Maßgabe ihres betreffenden optimalen Temperaturkoeffizienten, oder durch Elektrisierung, etwa nach dem bekannten Diathermieverfahren. Die derart erscheinenden photographischen Wirkungen mögen dann z. B. nach dem Kochschen photoelektrischen Verfahren analysiert werden[1]).

[1]) Vgl. Geiger u. Scheel, Handb. d. Physik Bd. XIX, S. 561, 562, 1928; XXIII, S. 608, 1926; Strahlentherapie **2**, 81, 1913.

Über die chemischen und physikalischen Bedingungen der lichtelektrisch wirksamen Wasserstoffbeladung des Platins und Palladiums.

Von **G. Bethe** in Berlin.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Januar 1933.)

Es wurde der lichtelektrische Effekt in Abhängigkeit von dem Reinheitsgrad des beladenen Wasserstoffs an Platin und Palladium untersucht. Es zeigt sich, daß Wasserstoff, der aus dem Innern eines glühenden Platin- oder Palladiumröhrchens auf die äußere Oberfläche hindurchdiffundiert ist, auf dieser keine Steigerung des lichtelektrischen Effektes hervorbringt. Während ferner Bombenwasserstoff und elektrolytisch entwickelter Wasserstoff auch nach Reinigung über Platinasbest und Trocknung den Effekt bedeutend steigert, ergaben zahlreiche Versuche ein Verschwinden der steigernden Wirkung auf den lichtelektrischen Effekt nach Durchleiten des Wasserstoffs durch flüssige Kalium-Natriumlegierung, wobei der Wasserstoff von den letzten Spuren Sauerstoff und Wasserdampf befreit wurde. Durch eine Glimmentladung wurde jedoch der so gereinigte Wasserstoff sowohl bei Platin wie bei Palladium lichtelektrisch wirksam.

Es kann als durch zahlreiche Arbeiten sicher erwiesen betrachtet werden, daß die normalerweise gemessene lichtelektrische Empfindlichkeit, besonders bei den Metallen der Platingruppe im Sinne von W. Hallwachs durch Wasserstoffbeladung bedingt ist, nach deren völliger Beseitigung nur ein kleiner Rest an Empfindlichkeit übrigbleibt. Bei den meisten Metallen wird die Wasserstoffbeladung, wie F. Krüger[1]) zeigte, durch die Einwirkung der Lösungstension der Metalle auf die ihnen anhaftende Wasserhaut hervorgerufen und bedingt so den Parallelismus der lichtelektrischen Empfindlichkeit der Metalle mit ihrer elektrochemischen Spannungsreihe; bei den Edelmetallen jedoch reicht dazu deren allzu schwache Lösungstension nicht aus. Sie müssen, um eine normale lichtelektrische Empfindlichkeit zu bekommen, erst künstlich mit Wasserstoff beladen worden.

Das Eintreten einer lichtelektrisch wirksamen Wasserstoffbeladung aber scheint stark von dem Reinheitsgrad des beladenden Wasserstoffs, besonders von seinem Gehalt an Sauerstoff und Wasserdampf, abzuhängen. So fand Th. Wulf[2]), daß die lichtelektrische Wirksamkeit einer Platinelektrode, an der bei Atmosphärendruck nicht besonders gereinigter Wasserstoff vorbeigeleitet wurde, sich verzehnfachte, während bei Anwendung

[1]) F. Krüger, ZS. f. Elektrochem. **22**, 365, 1916.
[2]) Th. Wulf, Ann. d. Phys. (4) **9**, 946, 1902.

besonders sorgfältig gereinigten Wasserstoffs die Zunahme der Empfindlichkeit kaum merklich war. Im Einklang hiermit stehen die Beobachtungen von M. Varley[1]) und W. Hallwachs[2]), daß die lichtelektrische Empfindlichkeit von Platin bei Beladung mit Wasserstoff, der durch Leiten über reduziertes Kupfer möglichst weitgehend von Sauerstoff befreit war, nicht ansteigt, sondern sogar sinkt.

In der vorliegenden Arbeit soll daher die Abhängigkeit der lichtelektrischen Empfindlichkeit des Platins und Palladiums von dem Reinheits- und Trockenheitsgrade des beladenden Wasserstoffs näher untersucht und die physikalischen bzw. chemischen Bedingungen für eine wirksame Beladung festgestellt werden.

I. Lichtelektrische Empfindlichkeit des Platins bei Beladung mit Wasserstoff verschiedenen Reinheitsgrades und verschiedener Trockenheit und mit Sauerstoff.

1. Versuche an von innen mit Bombenwasserstoff beladenen Platinröhrchen.

a) Beschreibung der Apparatur. Ein U-förmig gebogenes Platinröhrchen *r*, von 1 mm Außendurchmesser und 0,6 bis 0,7 mm lichter Weite, war mit seinen offenen Enden in zwei Eisenrohre *e*, von einem Außendurchmesser von 7 mm und einer lichten Weite von 4 mm (siehe Fig. 1), hart eingelötet. Diese wurden mit Bernstein isoliert und mit Picein gekittet durch zwei Ansatzstücke *a* geführt, die sich am Schliff *S* des Gefäßes *R* befanden, in dem der Effekt untersucht wurde. Die aus den Bernsteinisolationen *b* herausragenden Enden der Eisenrohre *e* waren weich in zwei Kupferrohre *Cu* eingelötet, die sich wegen ihrer Weichheit bequem in die gewünschte Stellung bringen ließen. Diese waren ihrerseits mit ihren Enden in zwei Bernsteinbuchsen *B* mit durchgehender Bohrung eingekittet. Über die Bernsteinbuchsen *B* waren zwei Glasrohre *G* so gekittet, daß sie von dem Kupferrohr *Cu* durch Oberflächen sauber polierten Bernsteins isoliert blieben. Diese Glasrohre waren einerseits mit einem Wasserstoffvorratsgefäß *H*, andererseits mit der Hochvakuumleitung *P'* verbunden. Das Gefäß *R* bestand aus einem Glasrohr von 50 mm lichter Weite, das in der Mitte zu einer Kugel von 100 mm Durchmesser aufgeblasen war. Die Kugel trug einen Glasansatz *Q* (gestrichelt angedeutet) mit einem aufgeweiteten Rand, auf den eine Quarzscheibe aufgekittet war. Gegenüber dem Platinröhrchen lag im Abstand von 1 cm der Auffänger *A*. Er bestand aus einem quadratisch gebogenen Drahtbügel, der mit Platindraht von 0,02 mm

[1]) W. M. Varley, Phil. Trans. **202**, 365, 1916.
[2]) W. Hallwachs, Ann. d. Phys. (4) **23**, 459 (besonders 491), 1909.

Durchmesser bespannt war. Der Auffänger erhielt ein positives Potential von 100 Volt, das zur Erreichung des Sättigungsstromes vollständig hinreichte. An ein Eisenrohr *e* war die Zuleitung zum Elektrometer angelötet. Als Elektrometer diente ein Dolezalekinstrument mit einer Empfindlichkeit von 6250 Skt./Volt bei einem Skalenabstand von $2^1/_2$ m. Die photoelektrischen Ströme wurden in bekannter Weise gemessen, indem ein hochohmiger Widerstand von 10^9 Ohm parallel zum Elektrometer geschaltet wurde. Die Röhre *R* wurde über eine Quecksilberfalle *Hg*, die mit flüssiger Luft gekühlt werden konnte, durch eine Quarzdiffusionspumpe von Hanff und Buest ausgepumpt. Zur Druckmessung diente ein Quecksilbermanometer nach Mac Leod mit einem Meßbereich von 10^{-6} bis 1 mm Hg Druck.

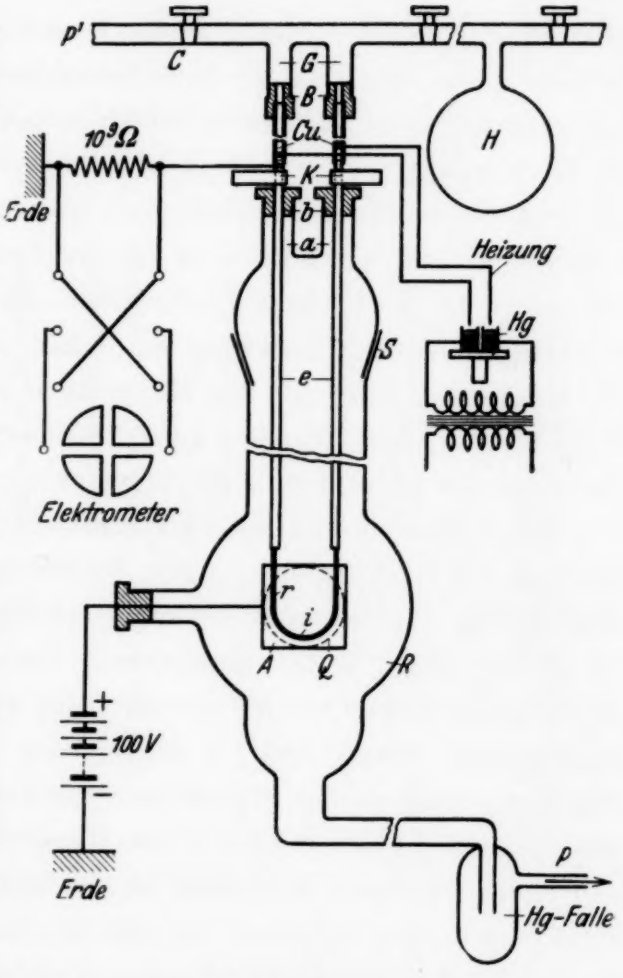


Fig. 1. Apparatur für Messung mit Platin- bzw. Palladiumröhrchen.

Zum Ausglühen des Röhrchens *r* durch Widerstandsheizung waren an die Kupferrohre *Cu* zwei dicke Kupferdrähte angelötet, die in zwei Quecksilbernäpfe tauchten. Sie konnten gesenkt oder gehoben werden und so den Kontakt mit der Niederspannungsseite eines Transformators herstellen. Um ein Weichwerden der Kittstellen zu vermeiden, waren an den Eisenrohren *e* zwei Kühlflügel *K* angebracht.

Als Lichtquelle diente eine Quecksilberbogenlampe von Heraeus, die durch eine Akkumulatorenbatterie gespeist wurde. Zur Kontrolle auf Konstanz des Brennens wurde der Wattverbrauch der Lampe beobachtet. Zum Einbrennen auf Konstanz wurde die Lampe immer eine Stunde vor Beginn des Versuchs in Betrieb gesetzt. Das unzerlegte Licht der Lampe wurde mittels einer Quarzlinse auf den mit *i* bezeichneten Teil des Röhrchens *r*

konzentriert. Zur Abschwächung der Lichtintensität wurden Drahtgitter benutzt.

b) Versuche mit Platinröhrchen. Das Glasgefäß R wie auch das Innere des Platinröhrchens wurden zunächst einen Tag lang hoch evakuiert (unter 10^{-6} mm Hg Druck). Dann wurde durch einen intermittierenden Glühprozeß nach Hallwachs (l. c.) das Metall weitgehend von Gasen befreit. Die einzelne Glühung hatte dabei eine Dauer von 5 Sekunden. Jedem Glühen folgte eine Pause von 20 Sekunden, in der die befreiten Gase abgepumpt wurden. Nach einer Anzahl von Glühungen wurde durch Senken der *Hg*-Kontakte in Fig. 1 die Heizleitung von der Meßelektrode (Röhrchen r) entfernt, die während der Glühungen bestehende Erdung des Elektrometers aufgehoben und der Effekt im Hochvakuum gemessen. Die Messungen sind stets im Hochvakuum ausgeführt, die im folgenden aufgenommenen Kurvenpunkte nach Beladung mit Gasen also erst dann gemessen, wenn die beladenden Gase aus den Meßgefäßen abgepumpt waren, so daß keine Vergrößerung des Effektes durch Stoßionisation auftrat. Der Verlauf des Versuchs ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Als Ordinaten sind die Elektrometerausschläge aufgetragen. Bei Benutzung von Drahtgittern zur Abschwächung der Strahlung wurde auf die ohne Gitter gemessenen Werte umgerechnet. Die Bedeutung der Abszissen ist in der Fig. 2 selbst angegeben. Nachdem der Effekt durch intermittierendes Glühen, nach Überschreitung des Hallwachsschen Maximums stark gefallen war (Punkt A der Kurve), wurde die Wasserstoffseite der Apparatur (Inneres des Platinröhrchens) durch Hahn C von der Diffusionspumpe abgeschlossen und aus der Wasserstoffvorratskugel H Wasserstoff von einigen 100 mm Hg Druck in das Innere des Röhrchens eingelassen. Jetzt wurde das Röhrchen in allmählicher Steigerung von Rotglut bis zur Weißglut je 10 bis 30 Sekunden geglüht, so daß der Wasserstoff durch die Wandung des Röhrchens diffundierte. Der lichtelektrische Effekt wurde nach jeder Glühperiode gemessen. Während des Glühens fiel der Druck auf 0,05 mm Hg (bei Weißglut), ein Beweis dafür, daß das Gas kräftig diffundierte. Während des vorangegangenen Entgasungsprozesses wurden zum Schluß nur Drucke bis zu $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg erzielt. Der lichtelektrische Effekt wurde unmittelbar nach dem Glühen, auch schon bei den höheren, durch den Diffusionsvorgang bedingten Drucken verfolgt.

Es konnte aber keine Zunahme konstatiert werden (Punkt A bis C der Kurve). Darauf wurde das Innere des Platinröhrchens auch wieder evakuiert und das Röhrchen einmal auf schwache Rotglut erhitzt. Es sollte so eine etwa auf der Außenseite des Platinröhrchens adhärierende

Wasserstoffschicht entfernt werden, die die Zunahme des Effektes verschleiert haben konnte. Aber weder jetzt, noch durch Steigerung der Temperatur bis zur Weißglut konnte eine Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit bemerkt werden (Punkt C bis D). Im Anschluß an die eben geschilderten Glühungen wurde wiederum Wasserstoff durch Diffusion bei Weißglut aus dem Inneren des Röhrchens in das Gefäß R eingelassen, nachdem der Hahn zur Diffusionspumpe geschlossen war. Der Druck in R stieg dabei auf 0,1 mm Hg. Dieser Zustand wurde $3^1/_2$ Stunden lang aufrechterhalten. Darauf wurden sowohl das Gefäß R als auch das Innere

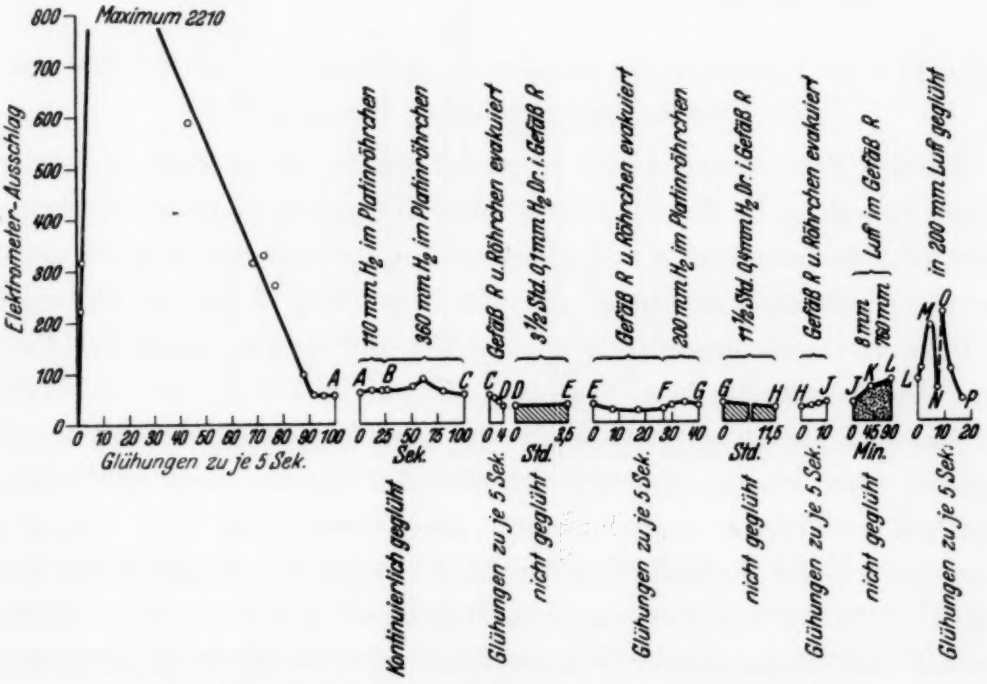


Fig. 2. Messungen an von innen mit H_2 beladenen Pt-Röhrchen.

des Platinröhrchens ausgepumpt und dann gemessen. Auch dieses Mal ergab sich keine Steigerung des Photoeffekts (Punkt D bis E). Weiteres vorsichtiges Glühen wie zwischen Punkt C und D der Kurve führte ebenfalls keine Zunahme der Empfindlichkeit herbei (E bis F). Zwischen F und G wurde das Platinröhrchen mit Wasserstoff von 200 mm Hg Druck im Innern gefüllt. Dann wurden Glühungen von je 5 Sekunden Dauer vorgenommen und nach jeder dieser Glühungen gemessen. Wie die Figur zeigt, ergab sich keine Zunahme des lichtelektrischen Effektes. Darauf wurde das Röhrchen so lange geglüht, bis durch Diffusion des Wasserstoffs aus dem Röhrchen in das Gefäß R in diesem ein Wasserstoffdruck von 0,4 mm Hg entstanden war. Nach Abstellen des Glühens des Röhrchens blieb das Gefäß in diesem Zustand 11 Stunden 30 Minuten stehen. Es zeigte sich

auch jetzt nach dem Abpumpen des Wasserstoffs keine Steigerung des Effektes (*G* bis *H*). Von *H* bis *J* wurde wie zwischen *C* und *D* verfahren.

Da andere Gase als Wasserstoff nur sehr schwer durch Platin, auch wenn es sich im glühenden Zustand befindet, hindurchdiffundieren, darf man annehmen, daß das Platinröhrchen auf seiner Außenseite, die auf den lichtelektrischen Effekt hin untersucht wurde, mit reinstem Wasserstoff beladen war. Das Resultat der vorstehenden Versuche würde dann also bedeuten, daß in diesem Falle keine merkliche Steigerung des lichtelektrischen Effektes zu beobachten ist, wenn derartig reiner Wasserstoff das Platin belädt.

2. Versuche an Platindrähten, beladen mit elektrolytisch entwickeltem, durch Platinasbest gereinigtem Wasserstoff.

Bei der Fortsetzung dieser Versuche wurde Platindraht benutzt zur äußeren Beladung in *R*. So konnte man mit größeren Beladungsdrucken an der Oberfläche arbeiten und gleichzeitig bequemer den Einfluß anderer Gase als Wasserstoff studieren. Zu den Versuchen wurde ein Platindraht von 0,2 mm Durchmesser benutzt von der Form und Länge der Platinröhre. Die Anordnung blieb dieselbe. Der zur Beladung benutzte Wasserstoff wurde elektrolytisch entwickelt und nach Trocknung durch Phosphorpentoxyd über Platinasbest geleitet (bei 200° C), um noch vorhandenen Sauerstoff zu Wasser zu reduzieren. Zur Vermeidung einer Sauerstoffdiffusion nach der Kathode bei der Entwicklung des Wasserstoffs, die in einem U-Rohr vor sich ging, war zwischen Anode und Kathode im Anodenschenkel eine Hilfskathode eingeschaltet. Zur weiteren Trocknung des gereinigten Wasserstoffs wurde er vor Eintritt in das Vorratsgefäß mit flüssiger Luft gekühlt. In der Vorratskugel, die mit dieser Wasserdampffalle in Verbindung stand, blieb der Wasserstoff vor der Benutzung 10 bis 12 Stunden. Die Vorratskugel war durch einen mit P_2O_5 geschmierten Hahn mit der Hochvakuumsapparatur in Verbindung.

Die Ausführung des Versuchs verlief wie bei den Röhrchenversuchen. Es wurde wieder die Hallwachssche Glühkurve aufgenommen, die gleichzeitig als Beweis für das einwandfreie Arbeiten der Apparatur diente und außerdem einen sicheren Anzeiger für den Entgasungszustand des Metalles bildete (Fig. 3, Punkt *A* bis *B*).

Nachdem also der Effekt infolge der Entgasung des Metalls stark abgenommen hatte, wurde erstmals Wasserstoff von 10 mm Hg Druck eingelassen und der Platindraht auf Gelbglut erhitzt. Darauf wurde abgepumpt und gemessen.

Es ergab sich eine Steigerung des Effektes, die noch über das erste Glühmaximum bei der Entgasung des Metalls hinausging (Punkt *C*). Die gestrichelten Teile der Kurve deuten die Glühungen in Wasserstoff, die ausgezogenen diejenigen im Vakuum an. Durch weiteres intermittierendes Glühen im Vakuum wurde der Effekt auf den alten Minimalwert herabgedrückt (*Ba*) und der Versuch wiederholt. Beim zweitenmal wurde Wasserstoff von 63 mm Hg Druck angewandt. Das Resultat blieb dasselbe. Das

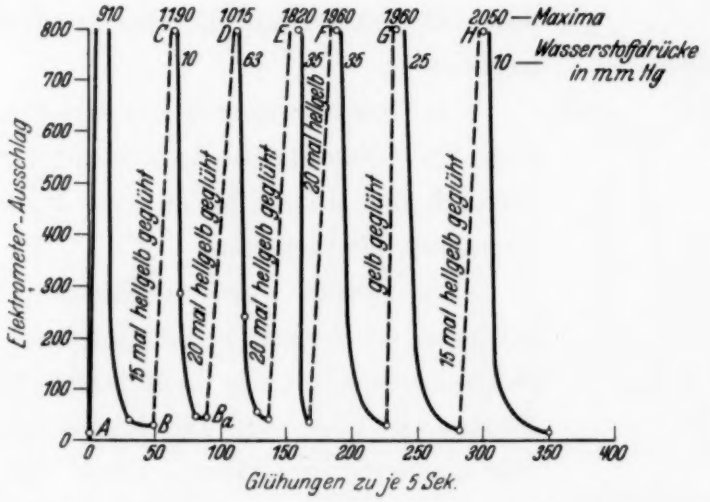


Fig. 3. Messungen an Pt-Drähten, beladen mit elektrolytischem H_2, gereinigt durch Pt-Asbest.

ließ sich beliebig reproduzieren, wie die Kurvenzüge *C* bis *H* zeigen. Die Versuche ergaben eine große Steigerung des Effektes durch Beladung des Platins mit elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff, der mittels Platinasbest von Sauerstoff befreit und durch P_2O_5, und unter Anwendung eines mit flüssiger Luft gefüllten Gefäßes, getrocknet war.

3. Versuche an Platindrähten mit Wasserstoff, der durch flüssiges Natrium gereinigt ist.

Diese Diskrepanz mit den Röhrchenversuchen, bei denen keine Zunahme des Effektes bei Beladung auftrat, konnte am ehesten ihren Grund im Reinheitsgrad des angewandten Wasserstoffs haben. Daher wurde nunmehr elektrolytisch entwickelter Wasserstoff nach Vortrocknung mit P_2O_5 durch flüssiges Natrium bei 250 bis 300° C geleitet.

Das Prinzip dieses Wasserstoffreinigers ist aus umstehender Zeichnung (Fig. 4) wohl ohne weiteres verständlich. Das vorgereinigte Natrium wurde nach Zuschmelzen des oberen Gefäßes *A* durch die Verengung *C* in den Teil *B* filtriert, der in einer mit Messingspänen gefüllten Blechbüchse stand.

Nachdem das Natrium auf 250 bis 300° C erwärmt war, wurde ganz langsam Wasserstoff durchgeleitet (alle 2 bis 3 Sekunden eine Blase). Er wurde in einer Vorratskugel gesammelt, die mit der Apparatur wie beim vorigen Versuch verbunden war.

Alle Glasröhren und Gefäße der Apparatur waren mit heißer Chromschwefelsäure von organischer Substanz befreit und mit heißem destilliertem Wasser nachgewaschen. Auf diese Weise löst sich die auf jedem Glase befindliche Verwitterungsschicht, die im Vakuum dauernd Wasserdampf, aber auch andere Gase nachliefert.

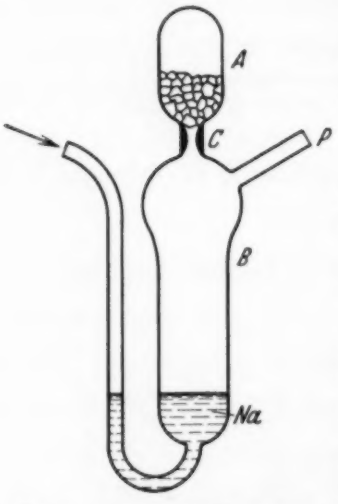


Fig. 4. Wasserstoffreiniger mit flüssigem Na bzw. Na-K.

Zur Untersuchung diente derselbe Platindraht, auch blieb die optische Anordnung von dem letzten Versuch her stehen, so daß ein direkter Anschluß an diesen möglich war.

Das Platin wurde wieder entgast. Durch Einlassen von Luft beim Einsetzen des Wasserstoffreinigers hat der lichtelektrische Effekt des Platins zugenommen. Das Maximum des Effektes, wie es sonst beim Glühen auftrat, ist hier bei den ersten Glühungen bereits überschritten. Durch weiteres Glühen wird der Effekt auf ungefähr den letzten Wert der Kurve der Fig. 3 herabgedrückt (Fig. 5, *A* bis *B*). Jetzt erst wird erstmalig Wasserstoff von 50 mm Hg Druck eingelassen und 30mal bei diesem Druck der Platindraht gelb geglüht. Es zeigte sich hier, wie bei den Röhrchenversuchen, nach dem Abpumpen keine Zunahme des Effektes. Das Glühen geschah intermittierend in solchen Pausen, daß keine Erwärmung der Gefäßwände eintrat (*B* bis *C* der Fig. 5). Die Glühungen in Wasserstoff sind hier gestrichelt eingezeichnet, diejenigen im Vakuum sind ausgezogen. Weiteres Glühen im Vakuum (*C* bis *D*) gab wieder keine Steigerung der Empfindlichkeit, ebensowenig nochmaliges Glühen bis zur hellen Gelbglut bei 60 mm Wasserstoff Druck (*D* bis D_a). Wählte man aber die Pausen zwischen den Glühungen so kurz, daß die Wände der Röhre mit erhitzt wurden, so stieg der Effekt um etwa dieselbe Größenordnung wie bei den Glühungen in nicht so sorgfältig gereinigtem Wasserstoff (D_a bis *E*), um bei weiterem intermittierenden Glühen im Vakuum auf Punkt *F* zu fallen.

Zwischen *F* und *M* sind die Wirkungen weiterer Glühungen angegeben. Es wurde in Wasserstoff bis zur Weißglut geglüht (*F* bis *G*). Darauf wird wieder im Vakuum geglüht (*G* bis *H*). Um zu sehen, ob sich mit der Zeit

bei lange dauernder Beladung eine Wirkung zeigte, wurde bei 80 mm Hg Druck $5^1/_2$ Minuten auf Rotglut erhitzt und der Draht bei diesem Druck $10^1/_2$ Stunden belassen (*H* bis *J*). Es zeigte sich jedoch keine weitere Steigerung der Empfindlichkeit, auch nicht bei weiterem vorsichtigsten Glühen im Vakuum zur Entfernung der elektronenabsorbierenden Gashäute (*J* bis *K*). *K* bis *M* ist eine Wiederholung von *F* bis *H*.

Größere Beimengungen fremder Gase scheinen übrigens nicht dieselbe Wirkung hervorzurufen wie gerade Spuren. Es wurden in einem Falle zu Wasserstoff von 50 mm Hg Druck noch 5 mm Hg atmosphärische Luft

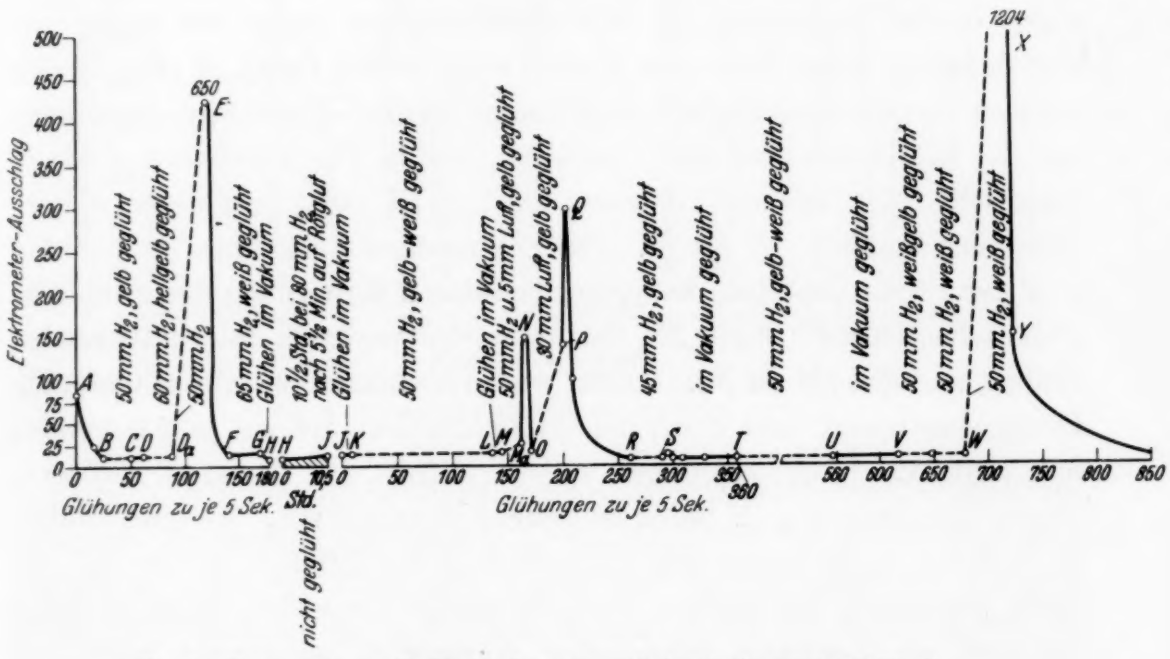


Fig. 5. Messungen an Pt-Draht, beladen mit durch Na gereinigtem H_2.

hinzugelassen. Nach 30 Gelbglühungen in diesem Gemisch war der Effekt nur um 30% gestiegen (*M* bis M_a). Durch vorsichtiges Glühen im Vakuum stieg der Effekt aber nur auf etwa den zehnten Teil wie beim Glühen in ungereinigtem Wasserstoff (M_a bis *N*). Nach weiterem Glühen im Vakuum, bei Steigerung der Glühtemperatur bis zur Weißglut, erreichte man Punkt *O*. Durch Glühen in Luft von 30 mm Hg Druck ergab sich eine Steigerung wie bei den Röhrchenversuchen mit Luft (*O* bis *P*) (siehe unten). Durch vorsichtiges Weiterglühen im Vakuum ergab sich eine abermalige Steigerung durch Entfernung der absorbierenden Gashäute (*P* bis *Q*); intermittierendes Glühen im Vakuum erniedrigte den Effekt bis zum Punkte *R*. Im weiteren Verlauf des Versuchs werden nochmals die Resultate in reinem Wasserstoff reproduziert (*R* bis *W*). Nunmehr wurden während des Glühens bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff die Wände des Gefäßes mit einem

Bunsenbrenner erhitzt, wodurch Wandgase in Freiheit gesetzt wurden, die zu einer Beladung des Platindrahtes und damit zu einer starken Steigerung des Effektes führten, wie im Teil D_a bis E der Kurve (W bis X) . Durch weiteres Glühen bei dauerndem Abpumpen fiel der Effekt in bekannter Weise von X auf Y herab.

4. Versuche mit Sauerstoffbeladung.

Um festzustellen, welchen Einfluß nach vorhergegangener Wasserstoffbeladung eine Beladung mit Luft auf den lichtelektrischen Effekt hat, wurde in der Anordnung mit dem Platinröhrchen dieses von außen mit Luft beladen, indem Luft von 8 mm Druck in das Gefäß R (Fig. 1) eingelassen und nach 45 Minuten abgepumpt wurde. Nach dem Abpumpen war der Effekt um etwa 40% gestiegen, was in Fig. 2 zwischen J bis K dargestellt ist. Weiteres Einlassen von Luft (1 Atm.) ergab eine weitere Steigerung um 30% (K bis L). Durch einmaliges Gelbglühen im Vakuum stieg der Effekt zunächst, wahrscheinlich durch Entfernung der gebildeten Oberflächenschicht (L bis M), um dann bei weiterem intermittierenden Glühen zu fallen (M bis N). Darauf wurde nochmals Luft von 200 mm Hg Druck eingelassen, und darin das Platinröhrchen dreimal je 5 Sekunden gelb geglüht. Nach Abpumpen war der Effekt auf Punkt O gestiegen. Dieser Teil der Kurve (N bis O) ist gestrichelt gezeichnet. Weiteres Glühen im Vakuum ergab wieder schnelle Abnahme des Effektes (O bis P). Bei dieser Steigerung des Effektes durch Sauerstoffbehandlung kann natürlich eventuell im Röhrchen befindlicher Wasserstoff mitgewirkt haben; es würde dann also gewissermaßen der Wasserstoff bei gleichzeitigem Vorhandensein in Sauerstoff sich mit wirksam erwiesen haben.

Um zu entscheiden, ob auch reiner Sauerstoff allein eine Steigerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit bewirken kann, wurde jetzt in der Apparatur mit dem Platindraht eine Beladung mit reinem Sauerstoff vorgenommen, der durch Erhitzen von Kaliumpermanganat gewonnen wurde. Die Apparatur wurde zunächst hoch evakuiert und mit dem ersten, durch Erhitzen der Kugel gewonnenen Sauerstoff die Apparatur durchgespült. Getrocknet wurde der Sauerstoff in der Vorratskugel mit flüssiger Luft. Die Ergebnisse sind in Fig. 6 dargestellt.

Nach Entgasung des Platindrahtes durch intermittierendes Glühen im Vakuum (A bis B, das Maximum ist hier nicht eingezeichnet, es liegt vor A) wird Sauerstoff eingelassen und in diesem geglüht. Die Beladedrucke sind ungefähr dieselben wie bei Wasserstoff und an der Kurve angemerkt.

Beladen wurde bei Weiß- und Gelbglut. Die gestrichelten Teile der Kurve geben an ihren Endpunkten die Werte vor und nach der Beladung, natürlich im Vakuum gemessen, an. Nach Glühen in Sauerstoff ergibt sich zunächst eine kleinere Steigerung der Empfindlichkeit (*B* bis *C*); bei weiterem vorsichtigen Glühen steigt der Effekt dann noch erheblich durch Entfernung der adhärierenden Gasschicht, die die langsamen Elektronen absorbiert

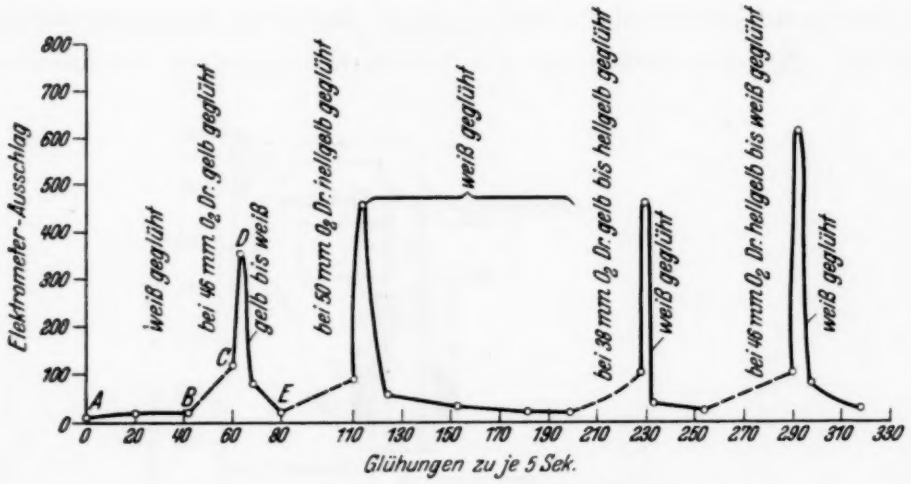


Fig. 6. Messungen an Pt-Draht, beladen mit O_2.

(*C* bis *D*). Durch weiteres intermittierendes Glühen bei höheren Temperaturen sinkt die Empfindlichkeit schnell (*D* bis *E*). Dies ist noch einige Male wiederholt. Wie die Messungen zeigen, sind die hier erhaltenen Maxima allerdings wesentlich, bis zu fünfmal, kleiner als die bei Beladung mit unreinem Wasserstoff erhaltenen (siehe Fig. 3). Ob nicht noch bei diesen Versuchen letzte Spuren von Wasserstoff mitgewirkt haben, kann nicht mit völliger Sicherheit entschieden werden.

5. *Versuche mit Wasserstoffbeladung von Platinfolie.*

Um eine definiertere und sicherere Wasserstoffbeladung zu erzielen, wurden größere, dünne Platinfolien längere Zeit bei verhältnismäßig höheren Drucken und dezimierter Temperatur der ganzen Apparatur mit Wasserstoff beladen und untersucht.

a) Beschreibung der Apparatur. Die benutzten Folien hatten eine Dicke von 0,01 mm. Sie besaßen Rechteckform von 2×10 cm². Durch Belichtung einer größeren Fläche wurde man von zufälligen Besonderheiten einzelner Oberflächenteile unabhängig.

Beladen und gemessen wurde in einer Glaskugel *R* von 16 cm Durchmesser (Fig. 7), über die ein zweiteiliger elektrischer Ofen geschoben werden

konnte. An die Kugel R war ein Rohrstutzen angeblasen mit einem Quecksilberschliff S, dieser trug zwei Ansatzstücke a mit zwei Bernsteinbuchsen b, in deren Durchbohrung zwei gerade verkupferte Eisendrähte f von 5 mm Durchmesser eingekittet waren. Die Verkupferung war angebracht zur Vermeidung der zu starken Abgabe und Aufnahme von Gas im Vakuum. Reines Kupfer konnte aus dem Grunde nicht verwendet werden, weil bei Ausheizen der Röhre und Glühen der großen Folie die Kittungen in den Bernsteinbuchsen b geschmolzen wären, wegen der guten Wärmeleitfähigkeit des Kupfers. Zur Unterstützung der Kühlwirkung waren an die Enden

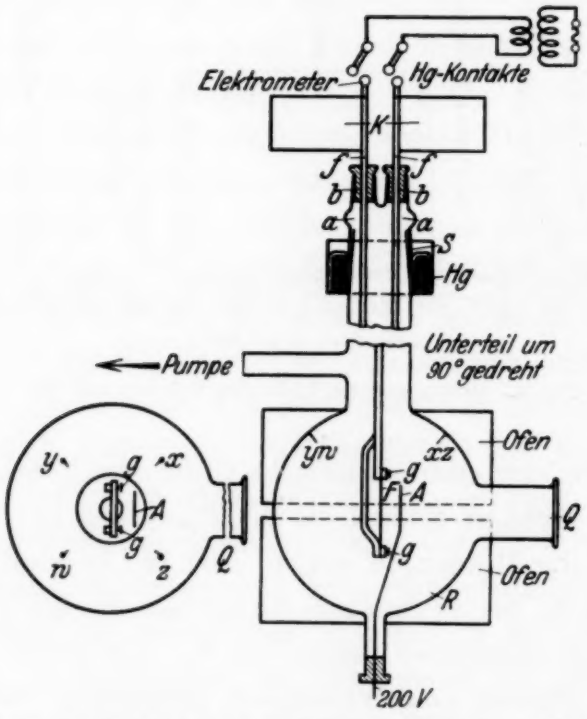


Fig. 7. Apparatur für Messungen mit Pt bzw. Pd-Folie.

der Eisenstäbe zwei kupferne Kühlflügel K angelötet. Die Eisenstäbe trugen an ihren in der Kugel R liegenden Enden zwei hart angelötete Querleisten (g), auf denen die Folien F mittels eines Auflageblechs durch Verschraubung befestigt werden konnten. An einem der Eisenstäbe war die Zuleitung zum Elektrometer angelötet. Wie in Fig. 1 konnten auch hier die Eisenstäbe mit der Niederspannungsseite eines Transformators verbunden werden. Gegenüber der Folie F befand sich der Auffänger A (wie Fig. 1), der eine positive Aufladung von 200 Volt erhielt, die zur Erreichung des Sättigungsstromes vollkommen ausreichte. Durch einen Ansatz mit Quarzscheibe Q (aufgekittet) fiel die Strahlung auf die Folie. Belichtet wurde eine Fläche von 1 cm². Die optische wie elektrische An-

ordnung blieb dieselbe wie in Fig. 1. Zum Abschließen der Röhre dienten jetzt zwei Quecksilberverschlüsse, der eine, um gegen die Pumpe, der andere, um gegen die Wasserstoffvorratskugel abzuschließen.

b) Versuche bei Beladung mit Wasserstoff, der durch flüssige Kalium-Natriumlegierung gereinigt war. Zur Reinigung des einer Bombe entnommenen Wasserstoffs wurde eine flüssige Legierung von Kalium-Natrium benutzt, da die Reinigungsröhre, wenn sie mit reinem Natrium gefüllt war, beim Wiedererwärmen häufig sprang.

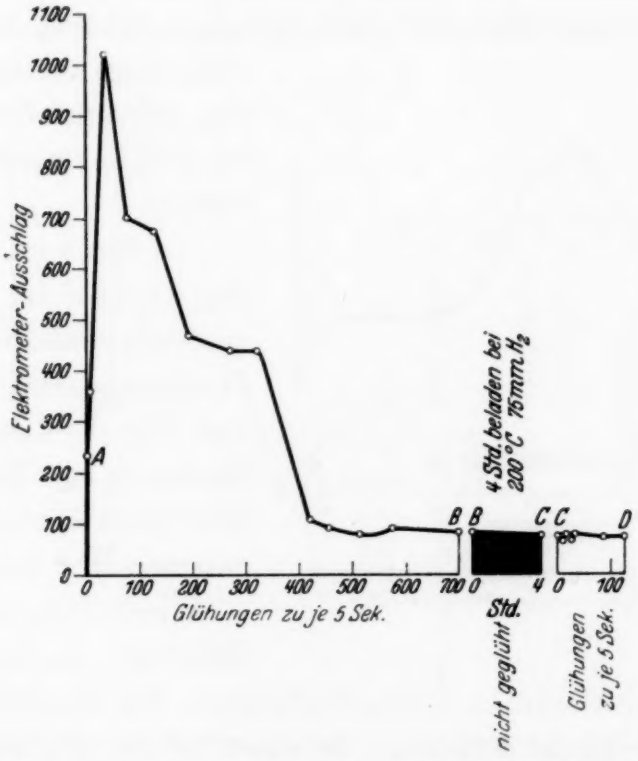


Fig. 8. Messungen an Pt-Folie, beladen mit durch Na-K gereinigtem H_2.

Unter Abfrieren der Quecksilberdämpfe mit flüssiger Luft wurde 24 Stunden vor Beginn des Versuchs dauernd abgepumpt. Während des Pumpens wurde die Röhre auf 200° C geheizt. Höher konnte man mit der Temperatur mit Rücksicht auf die Kittungen nicht gehen. Schliff *S* wurde während des Pumpens stets durch eine von Wasser durchströmte Bleischlange gekühlt. Nach dem Erkalten des Ofens wurde mit dem intermittierenden Glühen der Folie begonnen. Nachdem der Effekt hierdurch auf 10% des Maximalwertes gesunken war und durch verschiedene Messungen in gewissen Zeitabständen festgestellt war, daß der Effekt konstant blieb, wurde Wasserstoff von 75 mm Hg Druck eingelassen und die Röhre auf 200° C geheizt. Nach 4 Stunden wurde der Ofen ausgeschaltet, die

Röhre nach völligem Erkalten abgepumpt und der Effekt gemessen. Fig. 8 gibt den Verlauf des Versuchs wieder.

Teil A bis B zeigt den Glühverlauf vor der Beladung mit dem Glühmaximum, Teil B bis C (schwarz) gibt die Werte vor und nach der Beladung. Der Effekt hat nicht zugenommen. Vorsichtiges Glühen im Vakuum nach Beladung, zur Entfernung etwa adhärierender Gasschichten, sowie weitere Steigerung der Glühtemperatur gab keine Erhöhung des Effektes (C bis D).

c) Versuche bei Beladung mit ungereinigtem Bombenwasserstoff. Wurde bei sonst unveränderten Versuchsbedingungen der Bombenwasserstoff nicht erst durch die flüssige Kalium-Natriumlegierung geleitet, sondern direkt ungereinigt verwandt, so ergab sich eine erhebliche Steigerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit.

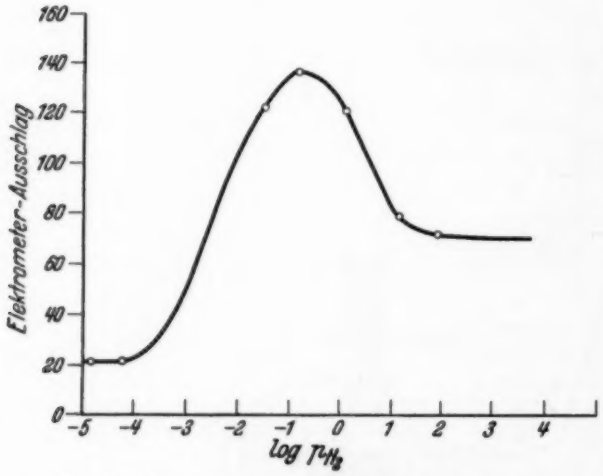


Fig. 9. Messungen an Pt-Folie, beladen mit ungereinigtem Bombenwasserstoff.

In Fig. 9 ist die Änderung des Effektes in Abhängigkeit vom angewandten Beladungsdruck angegeben; als Abszissen sind hier die Logarithmen der Drucke in mm Hg aufgetragen (der Druck variierte also etwa zwischen 10^{-5} bis 10^{2} mm Hg).

Wie die Figur zeigt, ergibt die Beladung ein ausgesprochenes Maximum der lichtelektrischen Empfindlichkeit. Mit zunehmendem Druck bilden sich adhärierende Schichten, die einen Teil der Photoelektronen absorbieren, und so einen Abfall der lichtelektrischen Empfindlichkeit hervorrufen. In diesem Falle ist zwischen den einzelnen Beladungen nicht geglüht, sondern es wurde nur zum Messen des Effektes nach jeder Beladung das Versuchsgefäß evakuiert. Der Anfangspunkt der Kurve wurde durch den üblichen Entgasungsprozeß gewonnen.

II. Lichtelektrische Empfindlichkeit des Palladiums bei Beladung mit Wasserstoff verschiedenen Reinheitsgrades.

Vom Palladium wird Wasserstoff bekanntlich viel leichter und stärker absorbiert als vom Platin. Da zudem die Absorptionsverhältnisse des Wasserstoffs in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur in zahlreichen Arbeiten, vor allem auch von A. Siewerts[1]) und seinen Schülern

[1]) A. Siewerts, ZS. f. phys. Chem. **88**, 103 und 451, 1914.

eingehend untersucht sind, bot es besonderes Interesse, die lichtelektrische Wirksamkeit dieser Beladungen in Abhängigkeit von dem Reinheitsgrad des Wasserstoffs zu untersuchen, wie das oben für Platin geschehen ist.

1. Versuche an von innen mit Bombenwasserstoff beladenen Palladiumröhrchen.

Für diese Versuche wurde dieselbe Apparatur (Fig. 1) benutzt, die zu den Versuchen mit Platinröhrchen gedient hatte. Das Glühen der Röhrchen mußte sehr vorsichtig geschehen, da sie leicht durchbrannten. Da es sich als sehr schwierig erwies, durch Glühen die ursprüngliche Gasbeladung so weit zu beseitigen, daß der lichtelektrische Effekt nach dem

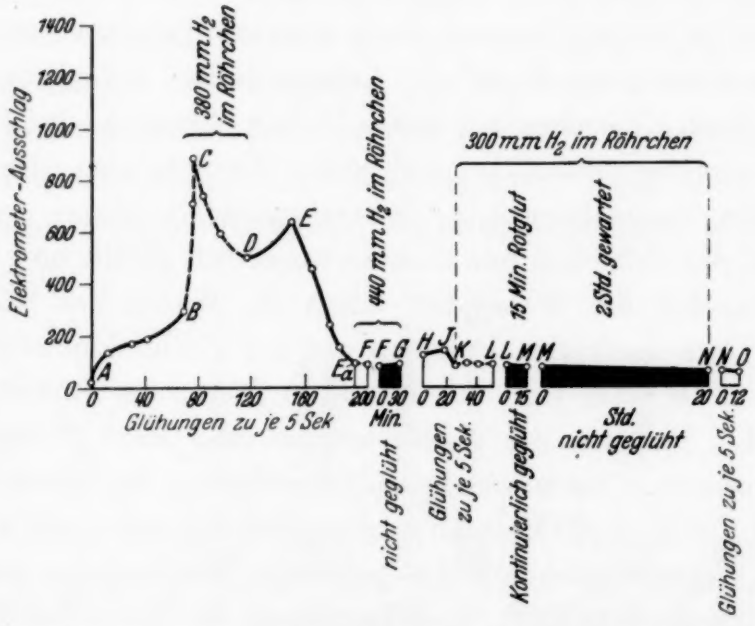


Fig. 10. Messungen an von innen mit H_2 beladenen Pd-Röhrchen.

vorangehenden Anstieg auf einen kleinen Wert abgefallen war, wurde mit der Wasserstoffbeladung schon früher begonnen. Die Ergebnisse der Messungen nach verschiedenen Beladungen und gleichzeitigem oder nachfolgendem Glühen sind in Fig. 10 wiedergegeben, in der die ausgezogenen Teile der Kurven die Messungen darstellen, die nach Glühen im Vakuum erhalten wurden, die gestrichelten Kurventeile die, welche nach Glühen bei Wasserstoffüllung gewonnen wurden; die Abszissen geben die Zeiten (teils in Sekunden, teils in Minuten, teils in Stunden) des Glühens bzw. Nichtglühens wieder.

Nach 70 Glühungen bei Rot- bis Gelbglut (*A* bis *B*) (Röhrcheninneres und Gefäß *R*, ausgepumpt) wurde das Röhrchen mit Bombenwasserstoff von 380 mm Hg Druck gefüllt. Einige Glühungen bei der zuletzt an-

gewandten Temperatur führten zunächst eine Steigerung des Effektes herbei (Punkt C der Kurve). Wahrscheinlich ist dieser Effekt auf die Mitwirkung der noch im Metall erhaltenen Fremdgase zurückzuführen, die beim Herausspülen durch den diffundierenden Wasserstoff ähnlich wirksam werden wie die Wandgase bei den Versuchen mit Platindraht. Bei weiterem Glühen in Wasserstoff sinkt der Effekt (C bis D). Dieser Abfall des Effektes ließ es als möglich erscheinen, daß durch Evakuieren des Inneren und Äußeren des Röhrchens bei gleichzeitigem Glühen der lichtelektrische Effekt auf einen minimalen Rest reduziert werden könnte. Dazu wurde nach Abpumpen des Wasserstoffs auch im Innern der Röhre das Röhrchen bis zu Gelb- und Weißglut geglüht. Dabei stieg der Effekt zunächst von D bis E etwas an, was durch stärkeres Beseitigen einer elektronenabsorbierenden Gashaut auf der Außenseite des Röhrchens erklärt werden kann. Nach Überschreitung dieses kleinen Maximums bei E gelang es, durch fortgesetztes Glühen bei steigenden Temperaturen, den Effekt bis auf 10% des Maximalwertes bei C herabzudrücken (E_a).

Nun wurde das Röhrchen mit Bombenwasserstoff gefüllt und fünfmal gelb geglüht, so daß der Wasserstoff durch die Wände des Röhrchens diffundierte. Trotz dauernden Pumpens auf der Hochvakuumseite stieg der Druck auf $2 \cdot 10^{-2}$ mm Hg. Der Druck im Innern des Röhrchens betrug 440 mm Hg. Nachdem der Wasserstoff aus dem Gefäß R abgepumpt war, wurde gemessen. Es wurde keine Vergrößerung des Effektes festgestellt (E_a bis F). Nach 30 Minuten war nur eine Erhöhung von 9% festzustellen, was wahrscheinlich auf das langsame Verschwinden der oben geschilderten Wasserstoffschicht zurückzuführen ist (G). Der Versuch wurde am nächsten Tage fortgesetzt, wobei sorgfältig auf Beibehaltung derselben optischen Bedingungen geachtet wurde. Der Effekt war zunächst noch sehr wenig weiter gestiegen (H). Weiteres Glühen bei gleichzeitigem Abpumpen des Röhrcheninnern und des Gefäßes R gibt keine wesentliche Steigerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit (H bis J). Geringe Mengen von Fremdgasen, die noch im Metall vorhanden waren oder während der Nacht von den Wänden auf die Oberfläche gekommen waren, können eine solch geringe Änderung hervorgerufen haben. Der Effekt sank dann nach weiterem Glühen nur wenig (J bis K). Bei erneuter Füllung des Röhrchens mit Wasserstoff (300 mm) und Glühen ergab sich wieder keine Änderung (K bis L). Nach 15 Minuten langem Glühen bei Rotglut ergab sich nichts anderes (L bis M punktiert). Nach zweistündigem Stehenlassen bei geschlossenem Hahn war ebenfalls keine Vergrößerung des Effektes aufgetreten (M bis N). Jetzt wurde auch das Innere des Röhrchens wieder

abgepumpt und vorsichtig geglüht. Aber durch Entfernung der noch anhaftenden etwa vorhandenen Wasserstoffschicht auf der Oberfläche ließ sich keine weitere Steigerung des Effektes erzielen (*N* bis *O*).

Diese Versuche zeigen jedenfalls, daß auch beim Palladium Wasserstoff, der aus dem Inneren der Röhrchen auf die äußere Oberfläche diffundiert, dabei also aufs gründlichste gereinigt ist, keine merkliche Steigerung des lichtelektrischen Effektes auf der Oberfläche hervorruft.

2. Versuche an Palladiumfolie bei Beladung mit Wasserstoff, der durch flüssige Kalium-Natriumlegierung gereinigt war.

Die Palladiumfolien hatten eine Größe von $2 \times 10\ \text{cm}^2$ und eine Dicke von 0,01 mm. Bei dieser Größe der Folie war es möglich, durch Messung der Druckzunahme nach Ausglühen der beladenen Folie festzustellen, ob und in welchem Maße eine Wasserstoffabsorption stattgefunden hatte.

Die Reihenfolge der aufeinanderfolgenden Operationen war dieselbe wie bei der Platinfolie: Entgasen, Beladen, Abpumpen, Messen.

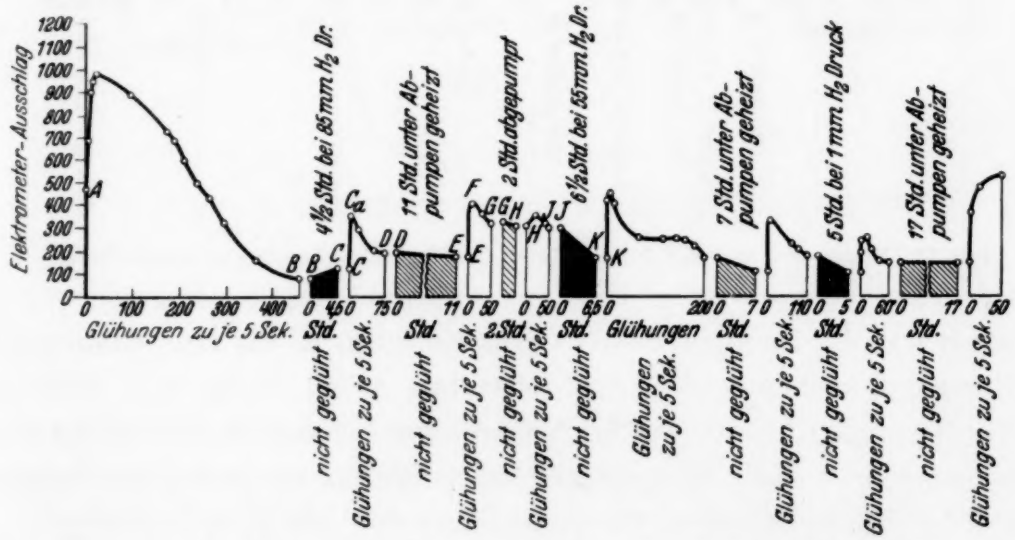


Fig. 11. Messungen an Pd-Folie, beladen mit durch Na-K gereinigtem H_2.

Die Resultate sind in Fig. 11 wiedergegeben; die nicht schraffierten Kurventeile geben den gemessenen Wert während des Glühens, die schwarzen Teile die während der Beladung und die schraffierten Teile die während des Abpumpens gemessenen Werte wieder.

Nach Entgasen durch intermittierendes Glühen (*A* bis *B* in Fig. 11) wurde Wasserstoff von 85 mm Druck in das Gefäß eingelassen, dann die Röhre 3 Stunden lang auf 200° geheizt und $1^1/_2$ Stunden gewartet, bis die Temperatur wieder auf Zimmertemperatur gefallen war. Darauf wurde

abgepumpt und gemessen. Der Effekt hatte um etwa 300 % zugenommen (von B bis C). Eine Druckmessung nach einer dann vorgenommenen ersten Glühung zeigte, daß Wasserstoff in erheblicher Menge absorbiert war. Bei vorsichtigem Glühen im Vakuum stieg der Effekt weiter (von C bis C_a), um bei weiterem, stärkeren Glühen abzufallen (von C_a bis D). Nach elfstündigem Stehenlassen unter Heizung bei 200° C und dauerndem Abpumpen wurde wieder gemessen. Die lichtelektrische Empfindlichkeit war etwas zurückgegangen (D bis E). Nach einigen Glühungen erreichte die Empfindlichkeit dieselbe Höhe wie beim Glühen nach Beladung mit Wasserstoff (F). Bei weiteren Glühungen unter Steigerung der Glühtemperatur fiel der Effekt wieder ab (F bis G). Nach zweistündigem Warten bei laufenden

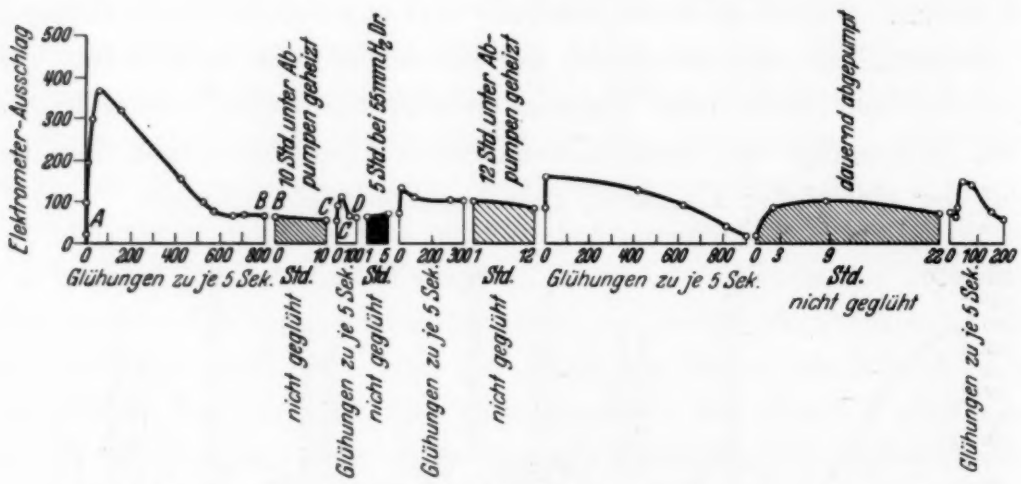


Fig. 12. Messungen an Pd-Folie mit durch Na-K gereinigtem H_2 in neuem Gefäß.

Pumpen war die Empfindlichkeit etwas gesunken (G bis H). Glühen gab wieder einen kleinen Anstieg mit folgendem Abfall (H bis J). Nach erneuter Beladung (J bis K) war der Effekt etwas gefallen. Bei allen folgenden Beladungen und nach Stehenlassen unter Heizen bei laufenden Pumpen zeigte der Effekt dieselben Erscheinungen.

Nach diesem Versuch scheint es so, als ob die erhebliche Steigerung der Wasserstoffkonzentration im Metall nur einen sehr geringen Einfluß auf den lichtelektrischen Effekt hat. Die geringe Zunahme des Effektes nach dem Glühen besagt nichts, weil diese Zunahme auch dann auftritt, wenn das Metall vorher nicht beladen ist. Sie kann daher vielleicht auch von durch das erste Glühen freigemachten Wandgasen herrühren.

Um das zu entscheiden, wurde ein neues Versuchsgefäß verwandt, das mit heißer Chromschwefelsäure und destilliertem Wasser sorgfältig ausgewaschen war. Dann wurde (siehe Fig. 12) nach der Entgasung der Folie durch einen intermittierenden Glühprozeß (A bis B) das Versuchs-

gefäß R unter fortwährendem Abpumpen mehrere Stunden auf 200° C geheizt und nach Abkühlung auf Zimmertemperatur der Effekt gemessen (B bis C), der danach nur wenig mehr gesunken ist. Nach den ersten darauffolgenden Glühungen im Vakuum steigt der Effekt etwas an, ebenso nach denen nach Wasserstoffbeladung. Es zeigt sich also derselbe Kurvenverlauf wie in Fig. 11.

Trotzdem ist es nicht unwahrscheinlich, daß diese geringen Zunahmen des Effektes bei Glühen nach dem Evakuieren oder Beladen auf die Wirkung befreiter Wandgase zurückzuführen sind. Denn wie sehr solche Gas-

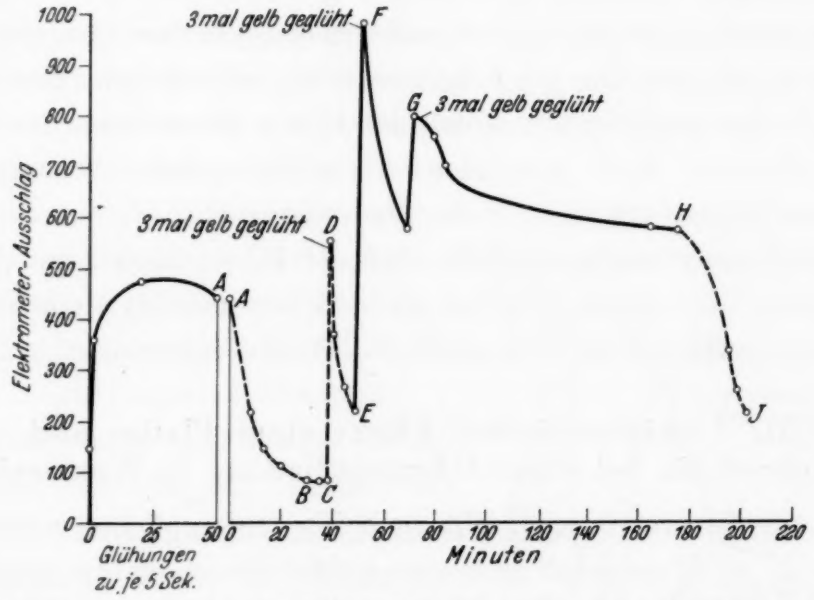


Fig. 13. Messungen an Pd-Folie bei Beladung mit in der flüssigen Luftfalle kondensierten Gasen.

verunreinigungen den Effekt beeinflussen können, zeigt folgender Versuch, der in Fortsetzung des vorletzten angestellt wurde:

Nachdem der Effekt durch Glühen nach einer Warteperiode auf das Glühmaximum A (letztes Maximum der Kurve der Fig. 11) gebracht war (Fig. 13), wurde die flüssige Luft von der Gasfalle entfernt.

In Fig. 13 ist der Effekt in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Als Abszisse ist von Punkt A an die Zeit in Minuten aufgetragen. Die Teile der Kurve, bei denen mit flüssiger Luft gekühlt wurde, sind ausgezogen, die, bei denen die Kühlung abgestellt war, sind gestrichelt wiedergegeben. Nach einigen Minuten, wenn die kondensierende Wirkung der flüssigen Luft aufgehört hat, beginnt der Effekt rapide abzunehmen, offenbar weil die aus dem Kondensationsgefäß verdampften Gase eine den Elektronenaustritt hemmende Schicht auf der Palladiumfolie bilden (A bis B). Beim

Anstellen der Kühlung hört der Abfall, der in den letzten Minuten schon etwas schwächer war, vollends auf (B bis C). Darauf wurde die Kühlung entfernt und dreimal gelb geglüht; der Effekt erreichte infolge der Verdampfung der hemmenden Schicht den Punkt D, um sofort rapide zu fallen. Da wahrscheinlich durch zu schnelle Beladung mit adhärierenden Gasschichten das wirkliche Maximum des Effektes gar nicht mehr gemessen werden konnte, wurde nunmehr erst die Kühlung angestellt und dann dreimal gelb geglüht (E bis F). In der Tat war der Effekt noch einmal so groß wie beim Ausgangspunkt der Kurve (A), der selbst das Glühmaximum nach 17stündigem Warten ohne Beladung (Anschluß an die Kurve der Fig. 11) darstellt. Nachdem nochmals bei angestellter Kühlung dreimal gelb geglüht war, erreichte der Effekt bei G ein zweites nicht ganz so hohes Maximum. Der nachfolgende Abfall der Kurve ist während der Wirkung des mit flüssiger Luft gekühlten Absorptionsgefäßes weniger stark, nach dessen Abstellung beim H dagegen sehr steil.

Dieser Versuch zeigt jedenfalls, daß der Effekt nach Einwirkung der kondensierten Gase außerordentlich viel stärker ansteigt, als beim Glühen nach Wasserstoffbeladung oder nach Stehen im Vakuum.

III. Lichtelektrischer Effekt einer Platin- und Palladiumfolie bei einer Glimmentladung in Wasserstoff.

Gase wie Sauerstoff, vielleicht auch Wasserdampf und andere, deren Beimischung zu Wasserstoff erst eine lichtelektrisch wirksame Beladung des Platins und Palladiums mit Wasserstoff zu bewirken scheinen, dürften katalytischer Natur sein, wie unten näher auseinandergesetzt werden soll. Trifft diese Auffassung zu, so war zu erwarten, daß auch schon die Beladung mit reinem Wasserstoff allein empfindlichkeitssteigernd wirken würde, wenn der Wasserstoff in atomarer Form zugeführt wurde.

Beladung mit atomarem Wasserstoff kann man erzielen, wenn man das Metall einer Glimmentladung in Wasserstoff aussetzt. Nach Arbeiten von R. W. Wood[1]) bildet sich atomarer Wasserstoff sehr leicht in dieser Entladung. Langmuir und Freeman[2]) finden, daß atomarer Wasserstoff schon bei niederen Temperaturen mit Leichtigkeit in Platin hineindiffundiert, so daß man sicher geht, eine Beladung mit atomarem Wasserstoff zu erhalten.

Zur Beladung wurde die Apparatur nach Fig. 7 verwandt. Dazu wurden in die Glaswandung der oberen Kugelhälfte der Röhre R (Grundriß

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **42**, 729, 1921.
[2]) M. Freeman, Amer. Chem. Journ. **35**, 927, 1913.

links neben der Hauptfigur in Fig. 8) vier Platindrähte als Elektroden eingeschmolzen, die in der Fig. 8 durch die Buchstaben w, x, y, z angedeutet sind.

1. Versuche mit einer Platinfolie.

Die Röhre wurde nun wie früher 24 Stunden bei 200° C abgepumpt und die Platinfolie unter denselben Kautelen wie bei den letzten Versuchen durch intermittierendes Glühen entgast. Dann wurden die Platinelektroden w, x, y, z durch stundenlange Behandlung als Kathoden einer Glimmentladung von Fremdgasen befreit. Die Entladung verlief dabei zwischen den Platinelektroden bei einem Druck von 0,2 mm Hg in Wasserstoff und die Elektroden wurden dabei in regelmäßigen Abständen umgepolt. Darauf wurde die Platinfolie nach Abpumpen des Wasserstoffs durch intermittierendes Glühen weiter entgast.

Zunächst würde die Wirkung von Wasserstoff ohne Glimmentladung untersucht. Dazu wurde Wasserstoff von 0,2 mm Hg Druck in das Gefäß eingeführt, dort eine Stunde gelassen und dann abgepumpt. Die Messung des lichtelektrischen Effektes zeigte keinerlei Zunahme.

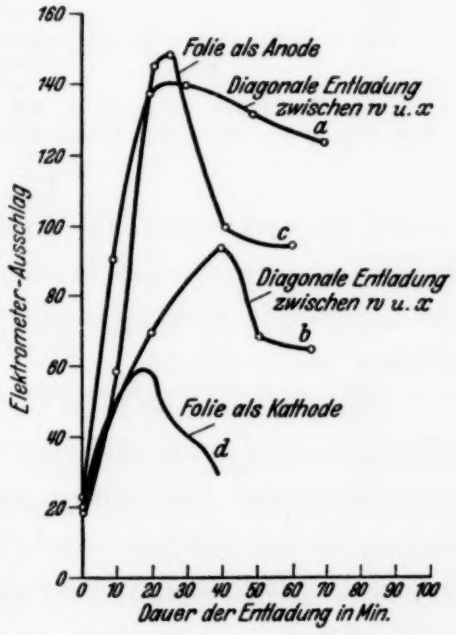


Fig. 14. Messungen an Pt-Folie, beladen mit reinem H_2 in Glimmentladung.

Hierauf wurde von neuem Wasserstoff von 0,2 mm Hg Druck eingelassen und mittels eines Induktoriums eine Entladung durch die Röhre geschickt, und zwar zunächst zwischen den diagonal gegenüberliegenden Elektroden w und x. Eine deutlich abgegrenzte Entladungsbahn lief von w nach x in der Weise, daß das dünne Platinblech, an dem der Effekt gemessen wurde, innerhalb dieser Entladungsbahn lag. Nachdem die Glimmentladung etwa 10 Minuten durch die Röhre geschickt war, wurde abgepumpt und der Effekt gemessen. Er hatte um 200% zugenommen. Nach weiterem Einlassen von Wasserstoff wurde jetzt eine Glimmentladung zwischen den Elektroden x und w hindurchgeschickt, wobei die der belichteten Seite der Folie gegenüberliegende Elektrode x Kathode war. Nach Abpumpen wurde der Effekt gemessen, die ganze Operation wiederholt, wieder gemessen usf. So wurde die Kurve a in Fig. 14 erhalten, in der als Abszisse die Dauer der Ent-

ladungen in Minuten aufgetragen sind. Einen zweiten analogen Versuch zeigt die Kurve *b*, nur war hier die Elektrode *x* die Anode und *w* Kathode. In Kurve *c* ist ein Versuch wiedergegeben, bei dem die Platinfolie selbst als Anode und die Elektrode *x* als Kathode der Entladung geschaltet war. In einem nächsten Versuch (Kurve *d*) wurde die Folie als Kathode gewählt. Die Zunahme des Effektes ist also durchgängig geringer, wenn die Folie Kathode ist oder die belichtete Seite der Folie der +-Richtung des Glimmstromes entgegengesetzt ist. Chrisler[1]), der diese Versuche unter allerdings nicht so sauberen Bedingungen ausführte, stellte dasselbe fest. Daß der Effekt nach Erreichung eines Maximums wieder fällt, rührt daher, daß sich auf der Oberfläche der Folie Gashäute bilden, die einen Teil der Elektronen absorbieren.

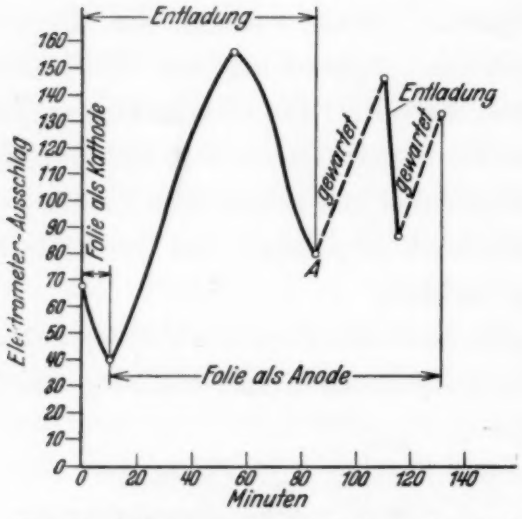


Fig. 15. Messungen an Pt-Folie, sehr stark mit reinem H_2 beladen in Glimmentladung.

Dies wurde durch folgenden Versuch erhärtet. Es wurde eine starke Glimmentladung durch das Gefäß geschickt, während die Folie Kathode war. Infolge der dadurch bewirkten sehr starken Wasserstoffbeladung fiel der Effekt sofort, das zu erwartende vorhergehende Maximum konnte gar nicht erst gemessen werden (siehe Fig. 15).

Wurde darauf die Folie als Anode geschaltet, so stieg der Effekt infolge des Entfernens der hindernden Gashaut zu einem Maximum, ganz wie beim Ausglühen und Abpumpen; dann sank er wegen starker anodischer Beladung bis auf *A* herab. Nach Stehenlassen stieg er wieder, um bei weiterer anodischer Beladung wieder abzufallen usf.

2. Versuche mit Palladiumfolie.

Die Versuche an einer Palladiumelektrode in Glimmentladung wurden in derselben Weise durchgeführt wie die an der Platinfolie. Die Ergebnisse waren, wie Fig. 16 zeigt, analog denen an der Platinfolie.

Kurve *a* der Fig. 16 entspricht der Kurve *a* in Fig. 14 und zeigt die Änderung des Effektes, wenn man die Glimmentladung zwischen den Elektroden *w* und *x* übergehen läßt. Dabei lag *x* als Kathode der be-

[1]) V. L. Chrisler, Phys. Rev. **27**, 267, 1908.

lichteten Seite des Palladiumblechs gegenüber. In der Kurve *b* ist das Pd-Blech als Anode der Entladung geschaltet. Die beiden Kurven sind fortlaufend hintereinander aufgenommen. In Kurve *b* wächst der Effekt zunächst noch durch die stärkere direkte anodische Beladung. Durch die wachsende Gasbeladung der Oberfläche sinkt der Effekt dann ab wegen der Elektronenabsorption in der äußeren Gasschicht. Bei den der oberen Kurve *c* entsprechenden Messungen diente bei einem Druck von 0,2 mm Hg die Folie im Anfang bis zum Punkt *A* als Kathode der Glimmentladung, von da ab als Anode, von Punkt *B* ab bis *D* wurde der Druck auf 1 mm Hg

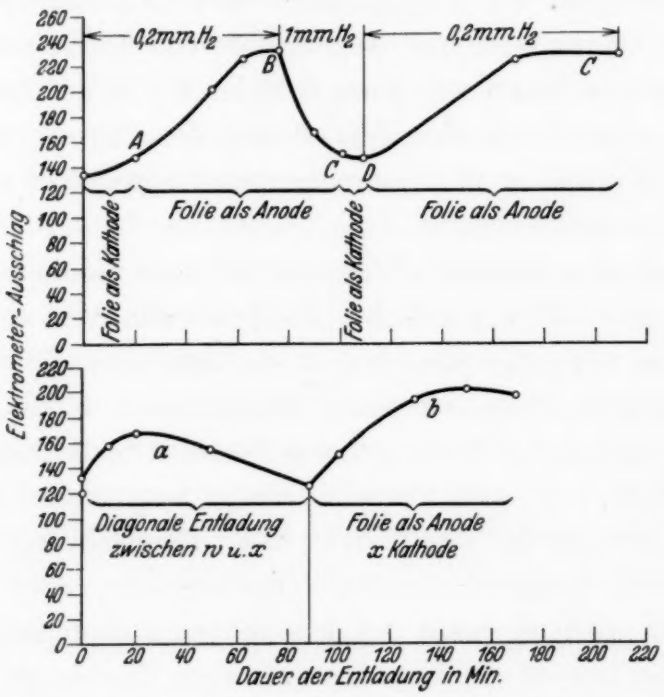


Fig. 16. Messungen an Pd-Folie, beladen mit reinstem H_2 in Glimmentladung.

erhöht. Auch hier bewirkt die auf die kathodische folgende anodische Entladung zunächst eine Steigerung des Effektes bis *B* zu einem Maximum und dann einen Abfall zwischen *B* und *C*. Zwischen *C* und *D* fungierte die Folie als Kathode, was keine Änderung des Effektes bewirkte. Von *D* ab war die Folie wieder Anode, der Druck wurde wieder auf 0,2 mm Hg erniedrigt. Dies führte zu einer Beseitigung der absorbierenden Gasschicht und damit zu einem neuen Maximum des Effektes, dem dann bei stärkerer Beladung wieder ein Abstieg folgte.

IV. Die Bedingungen einer lichtelektrisch wirksamen Wasserstoffbeladung.

Die Versuche des letzten Abschnittes lassen sich leicht deuten, wenn man bedenkt, daß sich bei der Glimmentladung in Wasserstoff nach

Arbeiten von Wood[1]), Freeman[2]) atomarer Wasserstoff bildet, der sich leicht in Platin und Palladium löst. Analog hat ja auch Suhrmann[3]) zeigen können, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit von Kalium nicht durch molekularen Wasserstoff, wohl aber durch H-Ionen erhöht wird. Ob es in unserem Falle H-Ionen oder H-Atome sind, die das Platin bzw. Palladium wirksam beladen, mag dahingestellt bleiben, manches spricht dafür, daß es H-Atome sind.

Diese Erfahrungen legen weiter den Gedanken nahe, daß überhaupt der Wasserstoff, wenn er die lichtelektrische Empfindlichkeit erhöhen soll, immer in atomarer Form vom Platin oder Palladium aufgenommen werden muß. Es ist vor allem aus den Arbeiten von A. Siewerts bekannt, daß bis zu Konzentrationen von etwa 0,03 bis 0,1 H/Pd der Wasserstoff von Palladium proportional der Wurzel aus dem Druck aufgenommen wird, was bedeutet, daß er in diesem Konzentrationsgebiet im Palladium in atomarer Form vorhanden ist.

Diese Aufnahme molekularen Wasserstoffs durch Palladium bei thermischer Beladung geht aber selbst bei Temperaturen von mehreren 100° nur sehr langsam vor sich, was eben in der langsamen Dissoziation des molekularen Wasserstoffs in Atomen begründet sein dürfte. Es scheint sogar nach den eingehenden Messungen von Beutler[4]), daß diese Aufnahme nur bei Anwesenheit, wenn auch nur sehr geringer Spuren eines Katalysators, und zwar von Sauerstoff, stattfindet; diese Beobachtungen Beutlers beziehen sich zwar zunächst nur auf Palladiummohr, aber es ist wohl nicht zweifelhaft, daß sie auch für kompaktes Palladiummetall gelten. Nach Beutler ist sowohl die Aufnahme als auch die Abgabe des Wasserstoffs in Palladium von der Gegenwart seines Palladiumoxyds als Katalysator abhängig; dieser Sauerstoff haftet, wenigstens an Palladium noch sehr fest, nach Beutler reicht mehrmaliges Behandeln mit Wasserstoff bei 75° im folgenden Evakuieren bis 0,001 mm Hg Druck nicht aus, um den Sauerstoff zu entfernen, der zu etwa 0,5% im Moor enthalten ist. Mit der Anwesenheit von Sauerstoff ist also zu rechnen, selbst wenn Wasserstoffbeladung vorliegt. Nach R. Willstätter[5]) gilt das Analoge auch für Platin.

Bei dieser Katalyse dürfte dann auch der molekulare Wasserstoff in molekularen aufgespalten werden.

---

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **42**, 729, 1921.

[2]) M. Freeman, Amer. Chem. Journ. **35**, 927, 1913.

[3]) R. Suhrmann, Ann. d. Phys. **67**, 43, 1922; ferner ZS. f. Phys. **52**, 453, 1929; Phys. ZS. **29**, 811, 1928.

[4]) H. Beutler, Inaugural-Dissertation, Greifswald 1922.

[5]) R. Willstätter u. E. Waldschmidt-Leitz, Chem. Ber. **54**, 123, 1921.

Hiernach ist es verständlich, daß eine lichtelektrisch wirksame Beladung des Platins und Palladiums, die vorher durch Beladen mit Wasserstoff und lange dauerndes Ausglühen im Vakuum von Sauerstoff und allen sonstigen Gasen weitgehendst befreit waren, durch wirklich völlig von Sauerstoff und Wasserdampf befreiten Wasserstoff, wie die obigen Versuche lehren, nicht gelingt. Dazu genügen freilich die üblichen Methoden der Wasserstoffreinigung im allgemeinen noch nicht; als sicherstes Reinigungsverfahren des Wasserstoffs hat sich das Durchleiten des Wasserstoffs durch eine flüssige Legierung von Kalium-Natrium erwiesen.

Diese Versuche über die Abhängigkeit der lichtelektrisch wirksamen Wasserstoffbeladung des Platins und Palladiums vom Reinheitsgrade des Wasserstoffs sind in Übereinstimmung mit den Beobachtungen über den Einfluß auf die glühelektrischen Eigenschaften des wasserstoffbeladenen Platins und Palladiums. Richardson[1]) konnte zeigen, daß Wasserstoff, der durch ein Palladiumröhrchen oder dessen Inneres hindurchdiffundiert ist, keine Erhöhung des glühelektrischen Effektes auf der Außenoberfläche hervorruft, und H. A. Wilson[2]) fand, daß das glühelektrische Wirksamwerden des Wasserstoffs im Palladium Zeit erfordert, woraus er schließt, daß der Wasserstoff erst in besonderer Form (wahrscheinlich atomarer) in das Palladium eingebaut werden müsse.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für manche persönliche Unterstützung bin ich Herrn Prof. Dr. F. Krüger zu großem Dank verpflichtet.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) O. W. Richardson, The Emission of Electricity from Hot Bodies, London 1921, S. 119ff.

[2]) H. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **80**, 379, 1908.

Über das Bogenspektrum der Radiumemanation [1]).

Von **Ebbe Rasmussen** in Kopenhagen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Dezember 1932.)

Es wurde die Analyse des Bogenspektrums der Radiumemanation weitergeführt, besonders durch Aufnahmen mit neuen ultrarotempfindlichen Platten und verbesserten Lichtquellen.

In zwei früheren Abhandlungen[2]) habe ich über eine Analyse des Bogenspektrums der Radiumemanation berichtet, welche durch Aufnahmen von Mischungen von Emanation mit Helium, Neon oder Argon gelang. Diese Analyse gestattete, 72 Terme mittels nur 110 Kombinationen zu berechnen und war deshalb recht unvollständig.

Durch eine verbesserte Technik ist es nun möglich geworden, die Intensität des Spektrums zu steigern und viele neue Linien und Terme zu finden. Während bei den früheren Aufnahmen die Emanation stets nach 2 bis 3 Stunden okkludiert war, gelang es nun durch Verwendung von sehr sauberen Elektroden aus vakuumgeschmolzenem, elektrolytisch hergestelltem Eisen und von Geisslerröhren aus Pyrexglas die Okklusion so weit zu vermeiden, daß man 6 bis 8 Stunden exponieren konnte. Weiter wurden die Aufnahmen im Ultrarot durch die neuen Eastman-Mesocyanin- und Xenocyaninplatten wesentlich verbessert.

Außer neuen Linien liegen nun auch verbesserte Messungen der früher angegebenen Linien vor; das ganze Spektrum wurde auf mehreren Aufnahmen gemessen, und es wurden Mittelwerte dieser Messungen benutzt. Die Genauigkeit für die meisten Linien ist etwa 0,05 Å, während die stärkeren Linien mit einer Genauigkeit von etwa 0,02 Å gemessen wurden. Besonders sind 20 der violetten Linien der Hauptserie mit einem stigmatischen Gitter mit der Dispersion 10 Å/mm gemessen, wodurch eine Genauigkeit von 0,02 Å erreicht wurde. Übrigens habe ich den früher genannten Plangitterspektrographen im Roten und Ultraroten verwendet. Als Normalen wurden immer Linien vom betreffenden Zusatzgas benutzt, um etwaige Verschiebungen gegen ein Vergleichsspektrum zu vermeiden. Weiter wurde wegen der Wellenlängenabhängigkeit der Dispersion des Plangitterspektrographen nicht linear interpoliert, sondern unter Verwendung einer Interpolationsformel mit zwei Konstanten, welche durch drei Normalen festgelegt wurde.

[1]) Ein Teil dieser Resultate wurde in meiner Kopenhagener Dissertation 1932 veröffentlicht.

[2]) E. Rasmussen, Die Naturwissensch. **18**, 34, 1930; ZS. f. Phys. **62**, 494, 1930.

Tabelle 1.

J	λ	ν	Kombination	Zusatzgas
2	10161,45	9838,4	$2\,p_6 - 4\,d'_1$	Ne Ar
5	10106,13	9892,3	$3\,d'_4 - 4\,Z$	Ne Ar
6	9948,57	10048,94	$2\,p_8 - 4\,d'_4$	Ne Ar
4	9855,31	10144,03	$2\,p_7 - 4\,d''_1$	Ne Ar
3	9809,67	10191,21	$2\,p_8 - 4\,d_4$	Ne Ar
3	9747,89	10255,82	$1\,s_4 - 2\,p_{10}$	Ne Ar
1	9441,36	10588,90	$2\,p_8 - 4\,d'_1$	Ne Ar
50	9327,02	10718,60	$1\,s_4 - 2\,p_9$	Ne Ar
3	9300,72	10748,90	$1\,s_2 - 4\,X$	Ne
3	9295,90	10754,60	$1\,s_2 - 4\,Y$	Ne
2	9206,66	10858,68	$1\,s_2 - 4\,V$	Ne
2	8999,56	11108,61	$2\,p_9 - 4\,d_5$	Ne
10	8807,75	11349,94	$2\,p_{10} - 4\,d_6$	Ne Ar
3	8746,08	11430,56	$2\,p_7 - 3\,s_4$	Ne
4	8719,20	11465,79	$2\,p_9 - 4\,d_3$	Ne
15	8675,83	11523,11	$2\,p_9 - 4\,d_4$	Ne Ar
10	8639,76	11571,22	$2\,p_{10} - 4\,d_5$	Ne Ar
5	8627,96	11587,05	$2\,p_8 - 3\,s_5$	Ne Ar
100	8600,07	11624,62	$1\,s_5 - 2\,p_{10}$	He Ne Ar
20	8520,95	11732,56	$1\,s_3 - 4\,X$	Ne
10	8494,89	11768,56	$2\,p_9 - 4\,d''_1$	Ar
10	8487,48	11778,83	$3\,d_4 - 5\,Z$	Ne Ar
5	8450,60	11830,23	$3\,d_4 - 5\,W$	Ne
1	8386,40	11920,71	$2\,p_9 - 4\,d'_1$	Ne
10	8381,05	11928,40	$2\,p_{10} - 4\,d_3$	Ne Ar
6	8349,74	11973,14	$3\,d_3 - 5\,Y$	Ne
8	8314,51	12023,86	$3\,d_3 - 5\,U$	Ne Ar
100	8270,96	12087,18	$1\,s_5 - 2\,p_9$	He Ne Ar
5	8179,58	12222,21	$2\,p_5 - 5\,d_2$	Ne
6	8173,84	12230,79	$2\,p_{10} - 4\,d''_1$	Ne
100	8099,51	12343,04	$1\,s_4 - 2\,p_7$	He Ne Ar
20	8049,00	12420,49	$3\,d'_4 - 5\,Z$	Ne Ar
5	8015,30	12472,70	$3\,d'_4 - 5\,W$	Ne
2	7972,26	12540,05	$2\,p_6 - 5\,d_5$	Ne
5	7871,3	12700,9	$2\,p_6 - 5\,d_3$	Ne Ar
100	7809,82	12800,88	$1\,s_4 - 2\,p_6$	He Ne Ar
20	7746,64	12905,28	$2\,p_6 - 5\,d'_1$	Ne Ar
10	7738,43	12918,96	$2\,p_9 - 3\,s_5$	Ne Ar
10	7657,48	13055,54	$2\,p_9 - 3\,s_4$	Ne Ar
8	7601,28	13152,06	$3\,d_4 - 6\,Z$	Ne Ar
6	7597,55	13158,52	$2\,p_7 - 5\,d_3$	Ne Ar
2	7584,18	13181,72	$3\,d_4 - 6\,W$	Ne

J	λ	ν	Kombination	Zusatzgas
6	7523,93	13287,27	$2\,p_7 - 5\,d_1''$	Ne Ar
8	7516,92	13299,66	$1\,s_2 - 5\,X$	Ne Ar
8	7514,13	13304,65	$1\,s_2 - 5\,Y$	Ne
3	7485,33	13355,80	$3\,d_3 - 6\,Y$	Ne
8	7483,13	13359,72	$1\,s_2 - 5\,V$	Ne
8	7470,89	13381,60	$2\,p_{10} - 3\,s_5$	Ne
5	7468,92	13385,14	$3\,d_3 - 6\,U$	Ne Ar
300	7450,00	13419,13	$1\,s_5 - 2\,p_8$	He Ne Ar
10	7419,04	13475,13	$2\,p_8 - 5\,d_4$	Ne Ar
3	7412,84	13486,39	$2\,p_6 - 4\,s_4$	Ne
5	7332,43	13634,29	$2\,p_7 - 5\,d_2$	Ne Ar
6	7320,98	13655,62	$2\,p_8 - 5\,d_1'$	Ne Ar
2	7294,51	13705,17	$2\,p_5 - 6\,d_2$	Ne
20	7291,00	13711,77	$1\,s_5 - 2\,p_7$	Ne Ar
100	7268,11	13754,95	$1\,s_4 - 2\,p_5$	He Ne Ar
5	7247,23	13794,58	$3\,d_4' - 6\,Z$	Ne Ar
2	7231,46	13824,66	$3\,d_4' - 6\,W$	Ne
3	7151,82	13978,61	$3\,d_4 - 7\,Z$	Ne
200	7055,42	14169,60	$1\,s_5 - 2\,p_6$	He Ne Ar
10	6998,90	14284,03	$1\,s_3 - 5\,X$	He Ne Ar
5	6944,07	14396,81	$2\,p_6 - 6\,d_3$	He Ne Ar
10	6891,16	14507,35	$2\,p_6 - 6\,d_1'$	He Ne Ar
8	6837,57	14621,05	$3\,d_4' - 7\,Z$	He Ne Ar
8	6836,95	14622,37	$2\,p_9 - 5\,d_5$	He Ne Ar
5	6808,38	14683,73	$1\,s_2 - 6\,X$	He Ne Ar
6	6806,79	14687,16	$1\,s_2 - 6\,Y$	He Ne Ar
3	6791,90	14719,37	$1\,s_2 - 6\,V$	He Ne Ar
2	6783,36	14737,89	$3\,d_3 - 8\,U$	He Ne
4	6762,71	14782,90	$2\,p_9 - 5\,d_3$	He Ne Ar
20	6751,81	14806,76	$2\,p_9 - 5\,d_4$	He Ne Ar
5	6730,16	14854,40	$2\,p_7 - 6\,d_3$	He Ne Ar
8	6704,28	14911,74	$2\,p_9 - 5\,d_1''$	Ne Ar
4	6699,70	14921,93	$2\,p_7 - 6\,d_1''$	Ne Ar
6	6669,60	14989,27	$2\,p_{10} - 5\,d_6$	Ne Ar
15	6627,23	15085,10	$2\,p_{10} - 5\,d_5$	He Ne Ar
3	6613,03	15117,50	$2\,p_7 - 6\,d_2$	Ne Ar
10	6606,43	15132,60	$2\,p_8 - 6\,d_4'$	He Ne Ar
5	6595,93	15156,68	$3\,d_4' - 8\,Z$	He Ar
5	6594,56	15159,83	$2\,p_8 - 6\,d_4$	He Ar
10	6557,49	15245,54	$2\,p_{10} - 5\,d_3$	He Ne Ar
3	6552,27	15257,68	$2\,p_8 - 6\,d_1'$	He Ar
5	6502,53	15374,39	$2\,p_{10} - 5\,d_1''$	He Ar
2	6500,15	15380,02	$2\,p_6 - 7\,d_3$	He Ar

J	λ	ν	Kombination	Zusatzgas
5	6472,15	15446,56	$2\,p_6 - 7\,d'_1$	He Ar
5	6448,32	15503,64	$2\,p_9 - 4\,s_5$	He Ar
2	6443,24	15515,86	$1\,s_2 - 7\,X$	He Ar
3	6441,91	15519,07	$1\,s_2 - 7\,Y$	He Ar
1	6439,83	15524,08	$3\,d'_4 - 9\,Z$	He Ar
4	6426,73	15555,72	$2\,p_8 - 5\,s_5$	He Ar
5	6421,48	15568,44	$2\,p_9 - 4\,s_4$	He Ar
6	6380,45	15668,55	$1\,s_3 - 6\,X$	He Ar
1	6312,11	15838,19	$2\,p_7 - 7\,d_3$	He Ar
3	6296,33	15877,83	$2\,p_7 - 7\,d''_1$	He
6	6261,46	15966,31	$2\,p_{10} - 4\,s_5$	He Ar
2	6231,15	16043,97	$2\,p_6 - 8\,d'_1$	He Ar
6	6200,75	16122,63	$2\,p_8 - 7\,d'_4$	He Ar
2	6194,91	16137,83	$2\,p_8 - 7\,d_4$	He Ar
2	6172,23	16197,13	$2\,p_8 - 7\,d'_1$	He Ar
2	6101,72	16384,30	$2\,p_8 - 6\,s_5$	He
2	6099,83	16389,37	$2\,p_9 - 6\,d_5$	He
1	6066,58	16479,20	$2\,p_9 - 6\,d_3$	He
1	6064,75	16484,17	$2\,p_7 - 8\,d''_1$	He
10	6061,92	16491,87	$2\,p_9 - 6\,d_4$	He Ar
2	6058,50	16501,68	$1\,s_3 - 7\,X$	He
5	6041,90	16546,51	$2\,p_9 - 6\,d''_1$	He Ar
4	5969,80	16746,35	$2\,p_8 - 8\,d'_4$	He Ar
5	5951,57	16797,65	$2\,p_{10} - 6\,d_6$	He Ar
5	5932,60	16851,36	$2\,p_{10} - 6\,d_5$	He Ar
3	5919,84	16887,68	$2\,p_9 - 5\,s_5$	He Ar
3	5907,50	16922,96	$2\,p_9 - 5\,s_4$	He Ar
4	5900,93	16941,80	$2\,p_{10} - 6\,d_3$	He Ar
2	5877,56	17009,16	$2\,p_{10} - 6\,d''_1$	Ar
2	5824,20	17164,99	$2\,p_8 - 9\,d'_4$	He Ar
2	5762,01	17350,25	$2\,p_{10} - 5\,s_5$	He Ar
6	5722,58	17469,80	$2\,p_9 - 7\,d_4$	He Ar
4	5711,88	17502,52	$2\,p_9 - 7\,d''_1$	He Ar
2	5643,05	17716,01	$2\,p_9 - 6\,s_5$	He Ar
3	5606,91	17830,20	$2\,p_{10} - 7\,d_6$	He Ne Ar
4	5595,45	17866,72	$2\,p_{10} - 7\,d_5$	He Ne Ar
4	5577,28	17924,92	$2\,p_{10} - 7\,d_3$	He Ne Ar
3	5526,98	18088,00	$2\,p_9 - 8\,d_4$	He Ne Ar
1	5520,53	18109,18	$2\,p_9 - 8\,d''_1$	He Ne
1	5499,63	18178,00	$2\,p_{10} - 6\,s_5$	He Ne Ar
2	5402,92	18503,38	$2\,p_9 - 9\,d_4$	He Ne Ar
1	5390,40	18546,36	$2\,p_{10} - 8\,d_3$	He Ne Ar
5	4749,27	21050,0	$1\,s_4 - 3\,p_{10}$	He Ne Ar

J	λ	ν	Kombination	Zusatzgas
30	4721,76	21172,64	$1s_4 - 3p_9$	He Ne Ar
50	4609,38	21688,83	$1s_4 - 3p_7$	He Ne Ar
50	4577,72	21838,84	$1s_4 - 3p_6$	He Ne Ar
50	4508,48	22174,24	$1s_4 - 3p_5$	He Ne Ar
50	4459,25	22419,03	$1s_5 - 3p_{10}$	He Ne Ar
40	4435,05	22541,35	$1s_5 - 3p_9$	He Ne Ar
100	4349,60	22984,18	$1s_5 - 3p_8$	He Ne Ar
7	4335,78	23057,44	$1s_5 - 3p_7$	He Ne Ar
80	4307,76	23207,41	$1s_5 - 3p_6$	He Ne Ar
3	4227,3	23648,8	$1s_4 - 4X$	He Ne Ar
10	4226,06	23655,90	$1s_4 - 4Y$	He Ne Ar
1	3997,18	25010,5	$1s_4 - 4p_{10}$	He Ne Ar
1	3995,7	25019,8	$1s_5 - 4X$	He Ne Ar
4	3994,76	25025,7	$1s_5 - 4Y$	He Ne Ar
3	3988,98	25062,0	$1s_4 - 4p_9$	He Ne Ar
5	3978,97	25125,05	$1s_5 - 4U$	He Ne Ar
2	3972,69	25164,83	$1s_5 - 4W$	He Ne Ar
10	3952,36	25294,21	$1s_4 - 4p_7$	He Ne Ar
10	3941,72	25362,48	$1s_4 - 4p_6$	He Ne Ar
10	3917,20	25521,24	$1s_4 - 4p_5$	He Ne Ar
5	3814,70	26206,97	$1s_4 - 5Y$	He Ne Ar
5	3790,07	26377,71	$1s_5 - 4p_{10}$	He Ne Ar
5	3782,66	26428,94	$1s_5 - 4p_9$	He Ne Ar
20	3753,65	26633,19	$1s_5 - 4p_8$	He Ne Ar
3	3749,48	26662,81	$1s_5 - 4p_7$	He Ne Ar
10	3739,89	26731,18	$1s_5 - 4p_6$	He Ne Ar
3	3690,31	27090,31	$1s_4 - 5p_7$	He Ne Ar
3	3685,30	27127,14	$1s_4 - 5p_6$	He Ne Ar
3	3673,41	27214,94	$1s_4 - 5p_5$	He Ne Ar
1	3625,37	27575,56	$1s_5 - 5Y$	He Ne Ar
1	3623,53	27589,56	$1s_4 - 6Y$	He Ne Ar
3	3618,70	27626,38	$1s_5 - 5U$	He Ne Ar
1	3555,24	28119,5	$1s_4 - 6p_7$	He Ne Ar
1	3552,36	28142,3	$1s_4 - 6p_6$	He Ne Ar
2	3545,84	28194,03	$1s_4 - 6p_5$	He Ne Ar
2	3531,71	28306,83	$1s_5 - 5p_{10}$	He Ne Ar
2	3528,38	28333,55	$1s_5 - 5p_9$	He Ne Ar
5	3514,60	28444,63	$1s_5 - 5p_8$	He Ne Ar
4	3508,22	28496,36	$1s_5 - 5p_6$	He Ne Ar
1	3448,55	28989,4	$1s_5 - 6U$	He Ne Ar
3	3391,27	29479,0	$1s_5 - 6p_8$	He Ne Ar
2	3387,52	29511,7	$1s_5 - 6p_6$	He Ne Ar
2	3318,44	30126,0	$1s_5 - 7p_8$	He Ne Ar
1	3316,14	30146,9	$1s_5 - 7p_6$	He Ne Ar

In Tabelle 1, die die frühere Wellenlängentafel ersetzt, sind alle die bisher gefundenen 172 Kombinationen zusammengestellt, und weiter ist für jede Linie angeführt, mit welchem Zusatzgas sie gefunden wurde.

Es wurde darauf verzichtet, die einzelnen Serien in Tabellen wiederzugeben. Hier mögen die folgenden Bemerkungen genügen.

Durch die neuen Kombinationen wurde die früher mitgeteilte Analyse in allen Fällen durchaus bestätigt und erweitert. Für die Hauptserien wurden jedoch nur wenige neue Linien, für die Nebenserien dagegen viele der fehlenden Kombinationen gefunden, besonders die Anfangsglieder dieser Serien, die größtenteils im Ultrarot liegen. Neu sind so die Terme $4\,d_1'$,

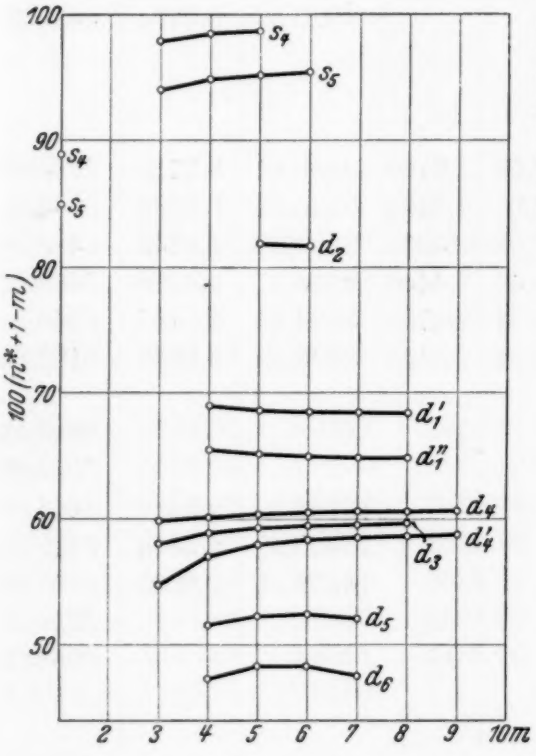


Fig. 1.

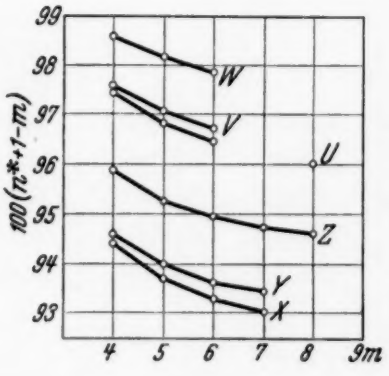


Fig. 2.

$4\,d_1''$, $4\,d_3$, $4\,d_4'$, $4\,d_5$ und $4\,d_6$. Die früher als $m\,d_2$ bezeichnete Termfolge ist nun in Analogie mit den übrigen Edelgasen mit dem Symbol $m\,d_5$ versehen, während die früher mit $m\,d_5$ bezeichnete Folge nun $m\,d_3$ genannt ist. Ganz neu ist die Termfolge $m\,s_4$ sowie der Term $3\,s_5$, und zwei Glieder einer neuen Termfolge $m\,d_2$. Dadurch ist die Anzahl der d-Termfolgen auf 8 erweitert, d. h. genau die Anzahl der d-Termfolgen, die nach der Hundschen Theorie gegen die normale Grenze verlaufen. Dagegen konnten keine zur oberen Grenze gehörigen Termfolgen gefunden werden.

Ferner wurde es nun auch möglich, einige Bergmannserien $3\,d$—$m\,f$ zu finden. Diese Serien spielen, ebenso wie es für die anderen Edelgase der Fall ist, dadurch die wichtige Rolle, daß sie die sonst unbekannten Anfangsglieder der Termfolgen $m\,d$ bestimmen. Auf diese Weise wurden

Tab

j	Paschens Symbol	Quanten-symbol		1	n^*	2	n^*	3	n^*	4	
0	p_0		86692,5 = 10,698 Volt								
2	s_5	$^3P_2$		32072,15	1,8497			7066,00	3,9408	4481,32	4,9 32
1	s_4	$^3P_1$		30703,47	1,8905			6929,63	3,9794	4416,53	4,9 01
0	s_3	$^3P_0$		18785,98	1,8581						
1	s_2	$^1P_1$		17801,16	1,8875						
1	p_{10}	$^3S_1$				20447,53	2,3166	9653,12	3,3716	5694,44	4,3 32
2	p_9	$^1D_2$				19984,97	2,3434	9530,81	3,3932	5643,21	4,4 60
3	p_8	$^3D_3$				18653,02	2,4255	9087,97	3,4749	5438,96	4,4 52
1	p_7	$^3D_1$				18360,40	2,4448	9014,67	3,4890	5409,26	4,5 16
2	p_6	$^3D_2$				17902,57	2,4758	8864,68	3,5184	5340,98	4,3 79
0	p_5	$^3P_0$				16948,52	2,5445	8529,23	3,5869	5182,23	4,6 53
0	d_6	$^3P_0$								9097,68	3,4 35
1	d_5	$^3P_1$								8876,38	3,5 54
4	d_4'	$^3F_4$						16894,50	2,5486	8604,08	3,5
2	d_3	$^3P_2$						16469,68	2,5813	8519,20	3,5 00
3	d_4	$^3F_3$						16252,08	2,5985	8461,83	3,6 10
2	d_1''	$^3D_2$								8216,53	3,6 20
3	d_1'	$^3D_3$								8064,22	3,6 34
1	d_2	$^3D_1$									20
1	X	$^3D_1$								7053,47	3,9 95
2	Y	$^3D_2$								7047,57	3,9 53
4	Z	$^3F_4$								7002,2	3,9 58
3	U	$^3D_3$								6947,10	3,9 77
2	V	$^3F_2$								6942,48	3,9 44
3	W	$^3F_3$								6907,32	3,9 82

die Terme 3 d_4', 3 d_4 und 3 d_3 gefunden und dadurch auch die f-Termfolgen mZ, mW und mV. Die früher mit mZ bezeichnete Folge ist in dieser Arbeit mit mU bezeichnet, um eine analoge Terminologie mit dem Xenonspektrum zu erreichen. Es sind also nun sechs f Termfolgen bekannt, d. h. genau dieselbe Anzahl wie im Xenonspektrum.

Tabelle 2 ist eine vollständige Termtafel, die 105 Termwerte mit ihren effektiven Quantenzahlen enthält, welche unter Verwendung der Rydbergkonstanten $R_{\mathrm{Em}} = 109736{,}83$ berechnet sind. Ferner enthält die Tabelle

	n^*	6	n^*	7	n^*	8	n^*	9	n^*
32	4,[illegible]32	5,9523	2269,10	6,9542					
53	4,[illegible]01	5,9865							
44	4,[illegible]32	5,3985							
21	4,[illegible]60	5,4178							
96	4,[illegible]52	5,5001	2593,15	6,5052	1946,15	7,5091			
26	4,[illegible]16	5,5110	2584,0	6,5167					
98	4,[illegible]79	5,5398	2560,9	6,5461	1925,2	7,5498			
23	4,[illegible]53	5,6086	2509,44	6,6128					
68	3,[illegible]35	4,4838	3649,97	5,4832	2617,42	6,4750			
38	3,[illegible]54	4,5237	3596,26	5,5240	2580,90	6,5206			
08	3,[illegible]		3520,42	5,5832	2530,39	6,5854	1906,67	7,5865	1488,03	8,5875
20	3,[illegible]00	4,5930	3505,84	5,5947	2522,70	6,5954	1901,26	7,5972		
33	3,[illegible]10	4,6035	3493,10	5,6049	2515,17	6,6053	1896,97	7,6058	1481,59	8,6062
53	3,[illegible]20	4,6509	3438,46	5,6493	2482,50	6,6486	1876,00	7,6482		
2	3,[illegible]34	4,6861	3395,28	5,6851	2456,00	6,6844	1858,59	7,6839		
	[illegible]20	4,8186	3243,12	5,8169						
7	3,[illegible]95	4,9371	3117,43	5,9330	2284,80	6,9303				
7	3,[illegible]53	4,9401	3113,95	5,9364	2282,09	6,9344				
	3,[illegible]58	4,9528	3099,97	5,9497	2273,46	6,9476	1737,82	7,9465	1370,42	8,9485
0	3,[illegible]77	4,9682	3084,54	5,9646			1731,79	7,9603		
8	3,[illegible]44	4,9707	3081,79	5,9673						
2	3,[illegible]82	4,9817	3070,10	5,9786						

die inneren Quantenzahlen und die jedoch nicht ganz sichergestellten quantentheoretischen Termsymbole.

In Fig. 1 ist der Verlauf der effektiven Quantenzahlen für die d- und s-Terme graphisch dargestellt, während Fig. 2 die entsprechende Darstellung für die f-Terme gibt. Aus Fig. 1 geht hervor, daß der früher gefundene regelmäßige Verlauf der d-Terme nicht durch Hinzufügung der neu gefundenen Terme gestört wird. Nur für die Folgen md_5 und md_6 sind schwache Unregelmäßigkeiten vorhanden.

In früheren Arbeiten über die Spektren von Argon, Krypton und Xenon[1]) habe ich festgestellt, daß sich die Unregelmäßigkeiten in den *d*-Termfolgen dieser Spektren mit wachsender Atomnummer gegen kleinere Laufzahlen verschieben, und außerdem vermutet, daß die Abwesenheit dieser Unregelmäßigkeiten im Emanationsspektrum durch eine solche Verschiebung erklärt werden könnte. Durch die hier mitgeteilte Erweiterung der *d*-Termfolgen nach kleineren Laufzahlen ist nun wahrscheinlich gemacht, daß eine Verschiebung von mindestens 4 Einheiten zwischen Xenon und Emanation stattgefunden hat.

Die empirische Analyse des Emanationsspektrums hat hierdurch einen vorläufigen Abschluß erreicht. Die Anzahl der Terme scheint vielleicht etwas zu groß im Vergleich zur Anzahl der Kombinationen zu sein. Hierzu muß bemerkt werden, daß diese Analyse auch mit nur relativ wenigen Linien durchgeführt werden konnte, weil das Spektrum einen so regelmäßigen Bau hat. Ich hoffe jedoch bei Gelegenheit die Analyse noch weiter führen zu können.

Die Ausführung dieser Arbeit ist durch Unterstützung des dänischen Krebskomitees wesentlich erleichtert worden, wofür ich meinen besten Dank ausspreche, sowie für die Möglichkeit, die notwendige Emanation zu bekommen.

Ebenso danke ich Herrn Prof. N. Bohr für sein stetiges Interesse an dieser Arbeit.

Kopenhagen, Institut für theoretische Physik der Universität, Dezember 1932.

---

[1]) E. Rasmussen, ZS. f. Phys. **73**, 779, 1932; **75**, 695, 1932.

Suszeptibilität und elektrische Leitfähigkeit von Kupfer-Mangan-Legierungen.

Von **S. Valentiner** und **G. Becker** in Clausthal.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1932.)

Es wurden die Suszeptibilitäten und elektrischen Leitfähigkeiten von Cu–Mn-Legierungen bei Zimmertemperatur und tieferen Temperaturen (bis zur Temperatur der flüssigen Luft) gemessen. Das Curie-Weisssche Gesetz der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität gilt bei den Legierungen bis unter -60^0. Die Resultate sind in Tabellen und graphischen Darstellungen mitgeteilt.

Während an Heuslerschen Legierungen (Mn—Al—Cu und Mn—Sn—Cu) die magnetischen Eigenschaften in Verbindung mit der röntgenographischen Prüfung ihrer Kristallstruktur mehrfach eingehend untersucht worden sind[1]), ist das an dem Zweistoffsystem Cu—Mn — abgesehen von einer kurz vor Abschluß unserer Messungen veröffentlichten Arbeit von Néel[2]) — noch nicht geschehen. Aber gerade jene Untersuchungen, die eine Sonderstellung des Systems Mn—Cu_2—Al neben anders zusammengesetzten Legierungen ergaben[3]), ließen die Kenntnis des magnetischen Verhaltens zunächst des Zweistoffsystems notwendig erscheinen; und unabhängig davon ist diese Kenntnis im Hinblick auf die modernen Theorien des Dia- und des Paramagnetismus erwünscht, deren experimentelle Grundlagen noch lückenhaft sind. Vergleiche hierzu die eingehenden Untersuchungen und Überlegungen von E. Vogt[4]). Das System Mn—Cu hat für die Theorie noch deshalb besonderes Interesse, weil Mn zu den Metallen gehört, deren Suszeptibilität im Gegensatz zu der einiger anderer Metalle im weiten Bereich temperaturunabhängig gefunden wurde und Cu diamagnetisch ist. So unternahmen wir es, Suszeptibilitätsmessungen an verschiedenen Legierungen dieses Systems auszuführen, und zwar über einen ausgedehnten Temperaturbereich in Anbetracht dessen, daß gerade die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität in den theoretischen Betrachtungen eine

[1]) H. O. Dørum, Wiss. Ak. Oslo 1929, Nr. 10; E. Persson, ZS f. Phys. **57**, 115, 1929; S. Valentiner u. G. Becker, ebenda S. 283; dort auch frühere Literatur.

[2]) L. Néel, Journ. de phys. et le Radium **3**, 160, 1932; H. Endo, Science Rep. Tohoku Univ. **14**, 479, 1925 hat nur für Zimmertemperatur die Suszeptibilität der Mn–Cu-Legierungen bestimmt.

[3]) E. Persson, l. c.; S. Valentiner u. G. Becker, Phys. ZS. **33**, 872, 1932.

[4]) E. Vogt, ZS. f. Elektrochem. **37**, 460 1931; Ann. d. Phys. **14**, 1, 1932; Phys. ZS. **33**, 864, 1932.

besondere Rolle spielt. Dabei bevorzugten wir das Gebiet der tiefen Temperaturen (bis zur Temperatur der flüssigen Luft) gegenüber dem der Temperaturen über 20° C, weil im allgemeinen bei tiefen Temperaturen interessante Abweichungen vom Curie-Weissschen Gesetz zu erwarten sind, demzufolge gilt:

$$\chi = C : (T - \Theta), \tag{1}$$

wenn χ die Massensuszeptibilität, T die absolute Temperatur und C und Θ konstante Größen sind.

Im Gegensatz zu der von uns in Angriff genommenen Aufgabe behandelte Néel in seiner kürzlich erschienenen Arbeit gerade das *höhere* Temperaturgebiet und auch nur an Legierungen mit höchstens 12% Mn, so daß die beiden Untersuchungen sich nicht allzusehr berühren. Wo sie es tun, stellen unsere Messungen eine Bestätigung der Resultate von Néel dar.

Zur Kontrolle der Strukturbeschaffenheit des Materials untersuchten wir die Kristallstruktur der benutzten Legierungen mit Röntgenstrahlen. Die Messungen ergaben überdies die Dichte der Substanzen, die wir bei Ableitung der im letzten Abschnitt mitgeteilten Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeiten gebrauchten.

Das Material. Das bei der Herstellung der Legierungen zur Verwendung gekommene Kupfer war das handelsübliche Elektrolytkupfer. Das Mn war von Kahlbaum als „Mangan nach Goldschmidt" bezogen. Es enthält leider immer einige Prozent Verunreinigungen, darunter Eisen, das nicht einmal gleichmäßig im Mangan verteilt zu sein scheint. Nach Zerkleinern des Mangans auf einige Millimeter Korngröße suchten wir es deshalb von Mn-Stücken zufällig größeren Eisengehaltes mit Hilfe des großen du Boisschen Halbringmagneten in stärkster Erregung zu befreien. Um abschätzen zu können, ob das im Mangan noch zurückgebliebene Eisen unsere Resultate beeinflußt haben kann, untersuchten wir neben der Legierung Nr. 4 mit rund 22% Mn und 78% Cu, in der durch die chemische Analyse 0,23% Eisen festgestellt war, auf das magnetische Verhalten eine Legierung sonst gleicher Zusammensetzung und Herkunft, der wir aber weitere 0,2% Eisen zugesetzt hatten. Dabei ergab sich kein Unterschied der Resultate[1]), der größer war, als daß er durch den Einfluß nicht völlig gleicher Wärmevorbehandlung erklärt werden könnte. Bei Zimmertemperatur erhielten wir einen unwesentlich größeren Wert der Suszeptibilität der mit Eisen absichtlich verunreinigten Legierung, als ihn die erste Legierung ergab, bei der Temperatur der flüssigen Luft einen unwesentlich kleineren. Durch ein

[1]) Vgl. hierzu A. Kussmann u. H. I. Seemann, ZS. f. Phys. **77**, 567, 1932.

analoges Verfahren überzeugten wir uns davon, daß die (übrigens äußerst geringen) Spuren von Aluminium, die im Mangan enthalten waren, keinen merklichen Einfluß auf das Resultat unserer Messungen gehabt haben können. Der Verdacht einer Fälschung der Resultate durch Al liegt nahe, wenn man an das ferromagnetische Verhalten der Heuslerschen Legierungen denkt, bei denen allerdings der Aluminiumgehalt erheblich höher ist.

Die Proben wurden in einem von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellten Funkenstrecken-Hochfrequenz-Induktionsofen (Firma Lorenz, Berlin-Tempelhof) in Pythagorastiegeln erschmolzen und im leichtflüssigen Zustand (Temperatur etwa 1500° C) in eine senkrecht stehende eiserne Kokille gegossen. Diese bestand aus einem längs der Achse aufgeschnittenen Eisenrohr von 1 cm Durchmesser und 20 cm Länge, dessen Teile durch Eisendraht während des Gusses zusammengehalten waren und das unten durch einen eisernen Stopfen verschlossen, und oben mit einem Trichteransatz versehen war. Nach Abschrecken der Kokille mit Inhalt im Wasser konnte das stabförmige Gußstück ohne Schwierigkeit von der auseinandergenommenen Form getrennt werden. Die Stäbe ließen wir auf etwa 8 mm Durchmesser abdrehen, um gleichmäßige Querschnitte zu erhalten und von etwaigen Verunreinigungen der Oberfläche frei zu werden. Die Länge der Stäbe betrug 10 bis 20 cm. Eine Stickstoffaufnahme des Mangans während des Eingießens der Legierung in die Kokille, die nach den Beobachtungen von Ochsenfeld[1]) zu ferromagnetischem Mangan-Stickstoff führen würde, war bei dieser Behandlungsweise wegen der Kürze der Zeit, während der das zur Bildung notwendige Temperaturgebiet durchlaufen wurde, und die nach Sekunden zählte, nicht zu befürchten.

Nach der mechanischen Vorbereitung wurden die Stäbe etwa 15 Stunden bei 750° im Vakuum geglüht, dann in Wasser abgeschreckt und nun 48 Stunden bei 350° gealtert. Diese Alterungstemperatur und Dauer wählten wir auf Grund unserer Erfahrungen bei den Heuslerschen Legierungen und bei den Mn—Cu-Legierungen in Vorversuchen. Bei letzteren und bei späteren Kontrollversuchen hatte es sich gezeigt, daß ein längeres Altern keine *wesentliche* Änderung der Suszeptibilitätswerte mit sich brachte. Daß andere Alterungstemperaturen und auch bedeutend längere Alterungszeiten zu etwas anderen Absolutwerten der Suszeptibilität führen, ist nicht unwahrscheinlich. Der *Charakter* der Abhängigkeit der Suszeptibilität von Zusammensetzung und Temperatur aber, auf den es hauptsächlich ankam, wird kaum geändert werden, wie auch aus Messungen an Stäben anderer

[1]) R. Ochsenfeld, Ann. d. Phys. **12**, 353, 1932.

Wärmebehandlung hervorging. Wichtig erschien uns aber immerhin, an einem bestimmten Schema der Wärmebehandlung festzuhalten; die Verfolgung der Frage nach dem Einfluß derselben mußte für später zurückgestellt werden.

Die Legierungen wurden zum Teil vollständig, zum Teil wenigstens auf Kupfer analysiert[1]), wobei sich eine mit der Einwage innerhalb von 1% übereinstimmende Zusammensetzung ergab. In den Tabellen sind die auf 0,1% abgerundeten Prozentgehalte der Legierungen an Mangan (+ den im Mn enthaltenen Verunreinigungen) mitgeteilt, und zwar in Atomprozenten.

Die röntgenographische Untersuchung. Von sämtlichen auf Suszeptibilität und elektrisches Leitvermögen untersuchten Legierungen wurden Debyeaufnahmen angefertigt. Wenn möglich, war zu dem Zweck ein Stäbchen von 1 mm Stärke aus dem Material gedreht worden. Die Bronzen mit *hohen* Mangangehalten waren indessen so spröde, daß das Material in Pulverform verwendet werden mußte.

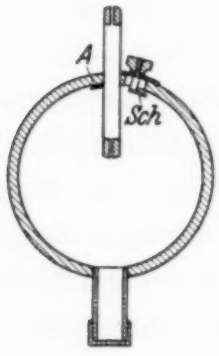


Fig. 1.

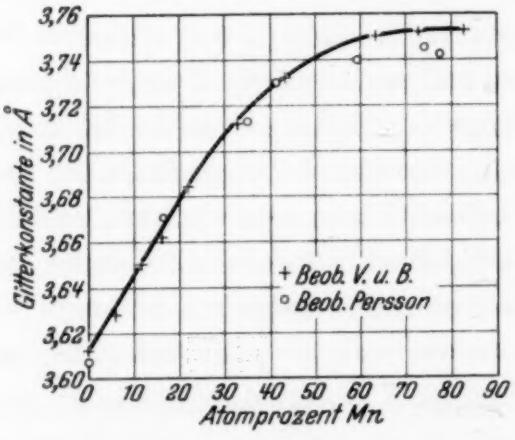


Fig. 2.

Die Kameras, die wir benutzten, waren nach den Angaben des einen von uns (Becker) in der Institutswerkstatt gebaut worden und hatten sich bereits bei früheren Untersuchungen bewährt. Bemerkenswert an ihnen ist die Art der Filmbefestigung: die auf genaues Maß geschnittenen und gelochten Filme liegen innerhalb der Kamera; sie stützen sich mit dem einen Ende an einen Anschlag *A* dicht neben dem Blendenrohr; das andere Ende erhält durch einen Schieber *Sch*, der durch einen verdeckten Schlitz von außerhalb der Kamera betätigt wird, tangentiellen Schub, bis der Film

[1]) Für die Ausführung der Analysen sind wir Herrn Dr. Kolb im hiesigen Chemischen Institut zu Dank verpflichtet.

vollkommen stramm an der Kamerawand anliegt. Der Schieber wird in dieser Stellung durch eine Schraube festgelegt.

Als Strahlung verwendeten wir Fe-Strahlung, die durch ein Mn-Filter von der β-Linie befreit war. Die Aufnahmen lieferten eine gute Bestätigung der Perssonschen Ergebnisse[1]) an den Legierungen mit einem Gehalt bis 50% Mn. Bei diesen Gehalten löst sich das Mn im Cu unter einer Aufweitung des Cu-Gitters. Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 4 mit angegeben und in Fig. 2 dargestellt. Bei hohen Mn-Gehalten (über 60%) haben die Legierungen einen mit dem Mn-Gehalt steigenden Anteil von freiem β-Mn, dessen Gitter ein wenig aufgeweitet ist. Die Abweichungen der von uns gefundenen Gitterkonstanten dieser Legierungen von den Werten Perssons sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß der Gehalt an β-Mn unserer Legierungen und der Legierungen von Persson infolge verschiedener Wärmevorbehandlung verschieden war. Die γ-Mn-Phase, die Persson bei Legierungen mit über 83% nachgewiesen hat, konnte auch von uns bestätigt werden.

Apparatur und Meßverfahren zur Bestimmung der spezifischen Suszeptibilität. Die Suszeptibilität wurde ballistisch gemessen. Die stabförmigen Proben P (Fig. 3 u. 4) befanden sich in einer 800 mm langen, annähernd vertikal stehenden Magnetisierungsspule M und wurden mittels Schnurzug Z aus der 29 mm langen Induktionsspule I herausgezogen, wobei sie stets in einem Felde blieben, das um weniger als 1% von dem der unendlich langen Spule abwich. Der erzeugte Induktionsstoß gab an einem 10 Ohm-Spiegelgalvanometer G von Kipp & Zonen für eine Suszeptibilität von $\varkappa = 2 \cdot 10^{-6}$ bei dem maximalen Felde von 450 Oe. einen Ausschlag von 1 mm bei 1,5 m Skalenabstand und 8,5 mm Stabdurchmesser.

Die Induktionsspule war auf einen Hartgummiträger H mit zylindrischer, achsialer Bohrung gewickelt und befand sich verschiebbar zwischen dünnwandigen Messingröhren R_1, R_2 von $^1/_2$ mm Wandstärke und 10 bzw. 31 mm innerem Durchmesser, die durch einen eingelöteten Boden B zu einem Kühlgefäß miteinander verbunden waren. Die Enden der das innere Messingrohr R_2 umschließenden Induktionsspule I waren durch 3,5 mm dicke Messingstäbe St mit Glasisolation nach oben ausgeführt. Für Messungen bei der Temperatur der festen Kohlensäure wurde sie nachträglich in das mit Kohlensäure-Alkohol-Gemisch gefüllte Gefäß bis zum Anschlag A eingeschoben. Im allgemeinen wurde flüssige Luft zur Kühlung benutzt; dann konnte die Induktionsspule auf ihrem Hartgummiträger

[1]) E. Persson, ZS. f. phys. Chem. (B) **9**, 25, 1930.

vorher an die zur Messung notwendige Lage im Kühlgefäß gebracht werden. Das Kühlgefäß war mit einem dünnen Faden zur Wärmeisolation umwickelt und paßte dann stramm in die Magnetisierungsspule M mit einer Weite von 33 mm. In das innere Rohr des Gefäßes wurde der zu untersuchende Stab an einem Faden bis zu einer verstellbaren Stütze T herabgelassen, die die symmetrische Lage des Stabes zur Induktionsspule sicherte.

Bei den Messungen bei tiefer Temperatur wurde die ganze Apparatur dick in Zellstoffwatte eingepackt, die infolge ihrer Schichtung eine ausgezeichnete Wärmeisolation zeigt; dann genügten 2 Liter flüssige Luft, um eine Probe auf -190^0 zu bringen und etwa 20 Minuten bei dieser Temperatur zu halten. Die Erwärmung auf Zimmertemperatur verlief so langsam und stetig, daß die Suszeptibilität auch bei den Zwischentemperaturen gemessen werden konnte.

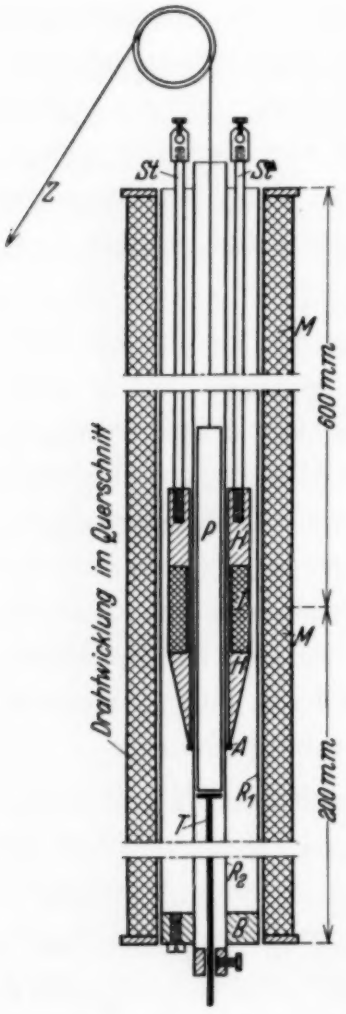


Fig. .

Da der Magnetisierungsstrom von maximal 15 Amp. (aus einer Akkumulatorenbatterie von 100 Amperestunden) gewisse

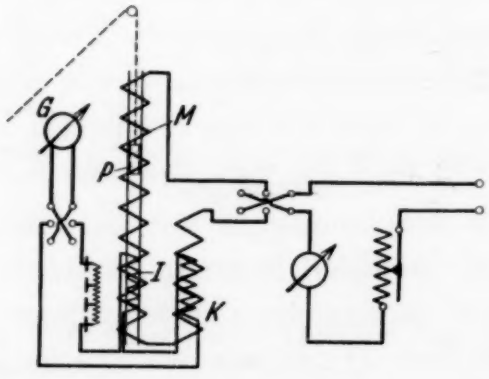


Fig. 4.

natürliche Schwankungen zeigte und eine Schwankung von 10^{-5}, also hier 0,15 mA, bereits 2,5 mm Ausschlag am Spiegelgalvanometer gegeben hätte, wurde ein Kompensations-Lufttransformator K (Fig. 4) eingebaut, dessen Primärspule im Magnetisierungskreis und dessen Sekundärspule im Galvanometerkreis lag, und der so abgeglichen werden konnte, daß die

Induktionen durch Schwankungen des Magnetisierungsstromes auf den 10^4. Teil reduziert wurden.

Für die Eichung der Apparatur wurde die Sekundärspule des Transformators kurz geschlossen und ein entsprechender Ohmscher Widerstand in den Kreis gelegt, dann eine bekannte kleine Feldstärke $\mathfrak{H}_0$ an- und abgeschaltet und der Ausschlag A_0 am Spiegelgalvanometer gemessen. Er ist proportional der geschalteten Feldstärke $\mathfrak{H}_0$, der Windungszahl 6100 und dem mittleren Querschnitt q_0 der sehr präzise gewickelten Induktionsspule, der durch Ausmessen bestimmt wurde, also es ist: $A_0 = \alpha \cdot 6100\, \mathfrak{H}_0\, q_0$ mit dem Proportionalitätsfaktor α. Der Ausschlag A beim schnellen Herausziehen eines Stabes aus der Spule ist proportional seiner Magnetisierungsintensität J, ebenfalls der Windungszahl der Spule und dem Querschnitt q des Stabes, nämlich $= \alpha\, 6100 \cdot 4\pi \cdot J \cdot q$; somit ist $J = \frac{\mathfrak{H}_0\, q_0}{A_0} \frac{A}{q \cdot 4\pi}$. Etwaige Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Stabquerschnittes fielen heraus, da aus J die spezifische Suszeptibilität $\varkappa : s = \chi = \frac{J}{\mathfrak{H} \cdot s}$ errechnet werden mußte und die Dichte s experimentell durch Ausmessen und Wägen bestimmt wurde. Die χ-Werte aller Stäbe sind also unter einander vergleichbar. Die Absolutwerte können einen gewissen gemeinsamen Fehler besitzen, der in der Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Querschnittes der *Induktionsspule* liegt. Dieser Fehler ist vermutlich klein, da unsere Werte an die Werte anderer Forscher, die mit der magnetischen Waage gearbeitet haben, gut anschließen.

Die Feldstärke $\mathfrak{H}$ in Oe war aus den Dimensionen der mit großer Genauigkeit gewickelten Magnetisierungsspule und aus der Magnetisierungsstromstärke i in Ampere als $\mathfrak{H} = 29{,}40\, i$ zu errechnen. Eine Korrektur wegen der Entmagnetisierung ist nicht erforderlich, da sie selbst bei dem höchsten gemessenen $\varkappa = 2600 \cdot 10^{-6}$ weit unter 1 Prozent liegen würde.

Zur Messung der hohen Suszeptibilitäten wurde in den Galvanometerkreis Ohmscher Widerstand gelegt und die ganze Apparatur in diesem Zustand neu geeicht. Die Werte bei den verschiedenen Empfindlichkeiten schlossen gut aneinander an.

Da bei den Messungen bei den verschiedenen Temperaturen der Widerstand der Induktionsspule von 68 Ohm bis 430 Ohm variierte, wurde jeweils soviel Widerstand zugeschaltet, daß der Gesamtwiderstand des Galvanometerkreises unverändert blieb.

Zur Bestimmung der Stabtemperatur wurde die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Induktionsspule benutzt. Bei den Versuchen

mit zeitlich unveränderter Temperatur (Temperatur der flüssigen Luft, Temperatur des CO_2-Schnees, Zimmertemperatur) hatte sie die gleiche Temperatur wie der Stab. Bei den Messungen mit veränderlicher, von — 188° ansteigender Temperatur war der Cu—Mn-Stab um einige Grade wärmer als die dicke, sich langsamer erwärmende Induktionsspule. Infolge des sehr gleichmäßigen Ansteigens der Temperatur bei diesen Versuchen darf aber die Temperaturdifferenz im ganzen Bereich als konstant angenommen werden. Wie der Vergleich der Messungen mit denen bei den Fixpunkten: flüssige Luft, CO_2-Schnee, Zimmertemperatur ergab, betrug sie etwa 5° und wurde bei der Auswertung in den Kurven der Fig. 8 und 9 in Anrechnung gebracht.

Durch Vergleich mit einem geeichten Platinthermometer wurde die Spule als Cu-Widerstandsthermometer in dem in Frage kommenden Temperaturbereich von — 190 bis + 30° geeicht. Zu diesem Vergleich tauchten Spule und Pt-Thermometer direkt in flüssige Luft oder in durch flüssige Luft vorher abgekühlten Petroläther der sich in einem gegen Wärmeaufnahme von außen gut geschützten Gefäß langsam erwärmte. Die Beobachtungen sind in Tabelle 1 und in der graphischen Darstellung Fig. 5 mitgeteilt. Man erkennt, daß für die vorliegenden Zwecke die Annahme einer linearen Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur erlaubt ist. Als Temperaturkoeffizient des Cu ergibt sich daraus der Wert 0,0044. Die Übereinstimmung mit früheren Messungen ist befriedigend und zeigt von neuem die Möglichkeit der Temperaturbestimmung mittels Cu-Spule auch ohne umfangreiche Eichung nach Festlegung zweier extremer Werte (z. B. — 190 und 0°), wenn nicht große Ansprüche an die Genauigkeit der Temperaturmessung

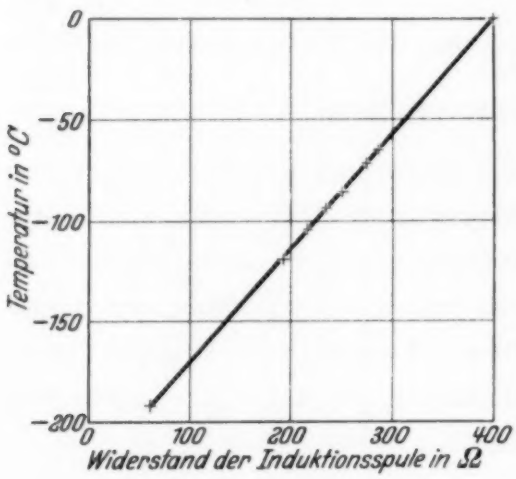


Fig. 5.

Tabelle 1

Temperatur °C	Widerstand Ω	Temperatur °C	Widerstand Ω
± 0	399,3	— 93,7	235,3
— 64,3	286,9	— 104,7	216,0
— 71,6	275,0	— 118,6	193,1
— 85,7	250,3	— 192,0	61,0

gestellt werden. Die Beobachtungen von Linde[1]) fallen z. B. mit für unseren Fall genügender Genauigkeit in die durch unsere Meßpunkte gegebene Gerade.

Versuchsergebnisse. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 und den graphischen Darstellungen Fig. 6 bis 9 wiedergegeben. In den Fig. 6 und 7 sind als Ordinaten die χ-Werte und als Abszissen die Atomprozentgehalte an Mangan aufgetragen, in den Fig. 8 und 9 als Ordinaten die reziproken Massensuszeptibilitäten, als Abszissen die Temperaturen; die Kurven beziehen sich im ersten Falle auf die Temperaturen + 20 und — 188° C, im zweiten Fall auf die verschiedenen Prozentgehalte. Sie sind den miteingezeichneten beobachteten Werten möglichst gut angepaßt.

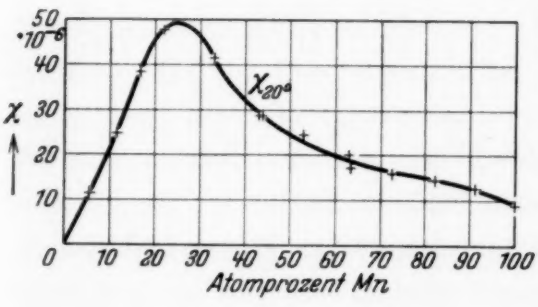


Fig. 6.

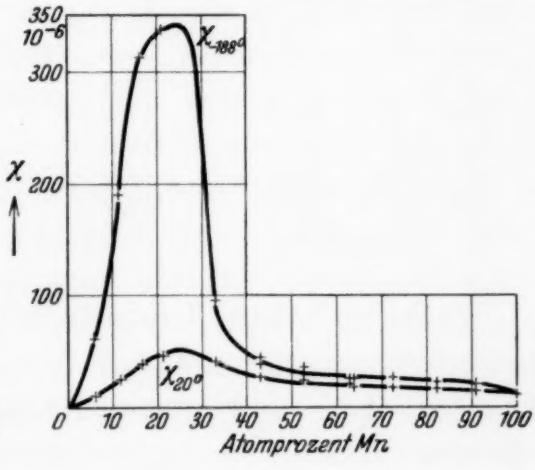


Fig. 7.

Die in der Tabelle 2 und in den graphischen Darstellungen Fig. 6 und 7 aufgenommenen χ-Werte wurden, soweit sie sich auf Zimmertemperatur beziehen, an den Legierungen nach Abschluß der in Fig. 8 und 9 wiedergegebenen Beobachtungsreihen (bei von — 188° steigender Temperatur) gewonnen[2]). Die Werte, die sich auf die Temperatur der flüssigen Luft beziehen, geben die Beobachtungen am Anfang der Reihen bei der konstanten Temperatur der flüssigen Luft wieder. Die graphische Darstellung zeigt ein starkes Maximum des χ-Wertes bei einem Gehalt von 25 Atom-%, das besonders bei tiefen Temperaturen ausgeprägt ist[3]). Die eingezeichneten

[1]) I. O. Linde, Ann. d. Phys. **15**, 219, 1932.

[2]) Eine bleibende Veränderung der Suszeptibilität des Materials durch die Abkühlung ist übrigens nicht beobachtet worden.

[3]) Die von Endo (l. c.) bei Zimmertemperatur erhaltenen, in seiner graphischen Darstellung wiedergegebenen Werte zeigen das gleiche Maximum; sie sind freilich gleichmäßig um 10 % niedriger als unsere Werte, was mit der Wärmebehandlung zusammenhängen mag, auf die Endo nicht näher eingegangen ist. Die von ihm angegebenen Zahlenwerte sind, wie es scheint, mit Druck-

Kurven dürften eine einigermaßen sichere Wiedergabe der Abhängigkeit des χ vom Prozentgehalt auf Grund der Beobachtungswerte darstellen, wenn das Material die von uns angegebene Wärmebehandlung erfahren hat.

Tabelle 2

Nr.	Mn-Atom-%	$\chi_{20} \cdot 10^6$	$\chi_{-188} \cdot 10^6$	χ_{-188}/χ_{20}
1	5,7	11,5	61,4	5,34
2	11,4	24,9	191	7,68
3	16,3	38,5	313	8,12
4	21,7	46,0	337	7,35
5	32,9	41,6	95,8	2,30
6	43,0	29,0	39,1 } [42,0] [1])	1,45
7	43,3	29,2	44,6 }	
8	52,7	24,8 [21,0]	35,6 [31,0]	1,48
9	62,9	20,4 } [18,0]	24,1 } [26,5]	1,47
10	63,5	17,5 }	24,3 }	
11	72,2	16,2	24,7 [24,0]	1,48
12	82,2	14,8 [14,2]	20,1 [21,0]	1,48
13	90,8	12,9	19,7 [19,0]	1,47
14	100	9,0	9,3	

Die Abweichungen der beobachteten Werte von den Kurven sind im allgemeinen gering und finden ihre ausreichende Erklärung in der Unsicherheit infolge des Einflusses der Wärmebehandlung. Dieser äußert sich, wie es uns auf Grund unserer Beobachtungen scheint, bei tiefen Temperaturen stärker als bei höheren (s. unten) und ist ferner bei den Legierungen verschiedenen Prozentgehaltes verschieden. Es mag dies damit zusammenhängen, daß man es bei den gealterten Legierungen nicht mit einer einheitlichen Substanz zu tun hat, wie die Röntgenstrahlenanalyse erkennen ließ, die neben dem aufgeweiteten Kupfergitter wenigstens bei den Legierungen mit höherem Mangangehalt eingelagertes β-Mangan zeigte. Bemerkenswert ist die ausgezeichnete Übereinstimmung unserer χ-Werte der fünf- und zehnprozentigen Legierung bei Zimmertemperatur mit den Angaben von Néel.

Mn-Gew.-%	Atom-%	$\chi_{20} \cdot 10^6$	$\chi_{20} \cdot 10^6$ nach Néel
5,0	5,7	11,5	11,7
10,0	11,4	24,9	24,5

fehlern behaftet, und stimmen mit seiner graphischen Darstellung nicht überein. — In der Fig. 7 scheint das Maximum bei der Temperatur der flüssigen Luft vielleicht nicht ganz zwanglos gezeichnet zu sein, die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es an die richtige Stelle geschoben ist, geht aus dem Folgenden hervor.

[1]) Die Werte in [ ] sind graphisch ausgeglichene Werte.

In Tabelle 2 ist ferner das Verhältnis der Suszeptibilitäten bei — 188° und bei + 20° mitgeteilt, das bei etwa 16% ein Maximum hat. Für die Legierungen mit einem Gehalt von mehr als 40 Atom-% wurde das Verhältnis aus den graphisch ausgeglichenen Werten abgeleitet, die in [ ] aufgenommen sind.

Das Maximum, bei einem Mangangehalt von 25 Atom-%, legt die Deutung nahe, daß nur der Mischkristall von der Zusammensetzung Mn—Cu_3 ausgeprägt paramagnetisch ist und der Paramagnetismus der übrigen Legierungen auf das Vorhandensein dieses Mischkristalls in den Legierungen zurückzuführen ist. [In dem flächenzentrierten kubischen Gitter dieses Kristalls müßten im Fall völlig regelmäßiger Einordnung die Würfelecken sämtlich mit Manganatomen besetzt sein, während die Flächenmitten von den Kupferatomen eingenommen wären. Bei der geringen Differenz der Atomgewichte von Mangan und Kupfer ist das Auftreten einer Überstruktur beim Altern schwer nachweisbar und auf unseren Röntgenbildern nicht zu erkennen. Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß die ferromagnetischen Eigenschaften besonders stark gerade auch bei der Heuslerschen Legierung mit der Zusammensetzung (Al—Cu_2)—Mn hervortreten, deren flächenzentriertes Gitter analog aufgebaut sein, nämlich die Mn-Atome als Würfelecken besitzen könnte.] Kontrollmessungen bei Zimmertemperatur an einer Legierung von nahezu 25 Atom-% haben übrigens in der Tat einen etwas höheren χ-Wert ergeben, als ihn die Legierung Nr. 4 mit 22% besitzt, in Übereinstimmung mit dem Verlauf der Kurven in Fig. 6.

Der von uns gewonnene Wert der Suszeptibilität des „reinen" Mangans bei Zimmertemperatur $\chi = 9{,}0 \cdot 10^{-6}$, das röntgenographisch als β-Mangan erkannt wurde, liegt zwischen den von Wheeler[1]) angegebenen Werten $9{,}6 \cdot 10^{-6}$ und $8{,}8 \cdot 10^{-6}$ für α- und β-Mangan.

Die Fig. 8 und 9 enthalten die Resultate unserer Messungen bei von — 188° ansteigender Temperatur. Sie zeigen, daß in dem Temperaturbereich von — 60 bis + 20° alle Legierungen, die wir in diesem Bereich untersuchten, dem Curie-Weissschen Gesetz folgen. In Tabelle 3 sind die reziproken χ-Werte, die wir in diesen Meßreihen bei 20 und — 50° erhielten und die Curieschen Koeffizienten C mitgeteilt, die für diesen Temperaturbereich den einzelnen Legierungen zukommen, Spalte 5 enthält auch die auf die Mangan-Atomprozente bezogenen $C_A = C/\text{Atom-\%}$. Aus Néels Angaben finden wir für C_A seiner fünf- und zehnprozentigen

[1]) M. A. Wheeler, Phys. Rev. **41**, 331, 1932.

Legierung die Werte $50 \cdot 10^{-5}$ und $46 \cdot 10^{-5}$, die wiederum mit den unserigen in befriedigender Übereinstimmung sind (vgl. Tabelle 3, unterer Teil). In der graphischen Darstellung Fig. 10 haben wir die C-Werte von Néel und uns zusammengestellt. Es hat danach den Anschein, daß C_A mit abnehmender Konzentration zunächst weiter ansteigt. Ob dem Abfall bei stärkster Verdünnung nicht Versuchsfehler zugrundeliegen, vermögen wir nicht zu entscheiden, wir verweisen aber auf das unten über N' Gesagte. Ebenso ist fraglich, ob die von Néel gefundene Gesetzmäßigkeit, derzufolge die C-Werte der Cu—Mn-, Ag—Mn-, Au—Cr-Legierungen, bezogen auf den Gehalt der gelösten Substanz, zahlenmäßig übereinstimmen, auch für höheren Prozentgehalt Gültigkeit und eine allgemeinerere Bedeutung hat; sie soll von uns an anderen Zweistoffsystemen geprüft werden.

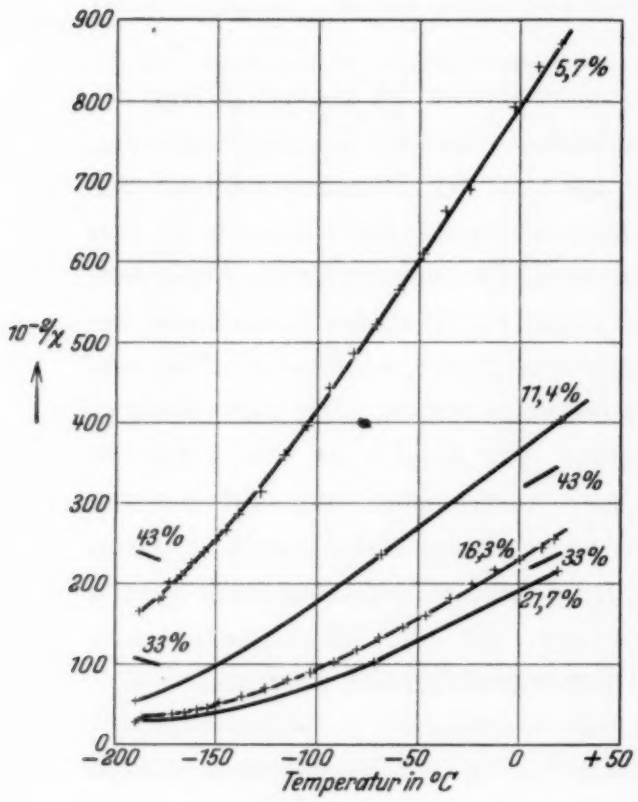


Fig. 8.

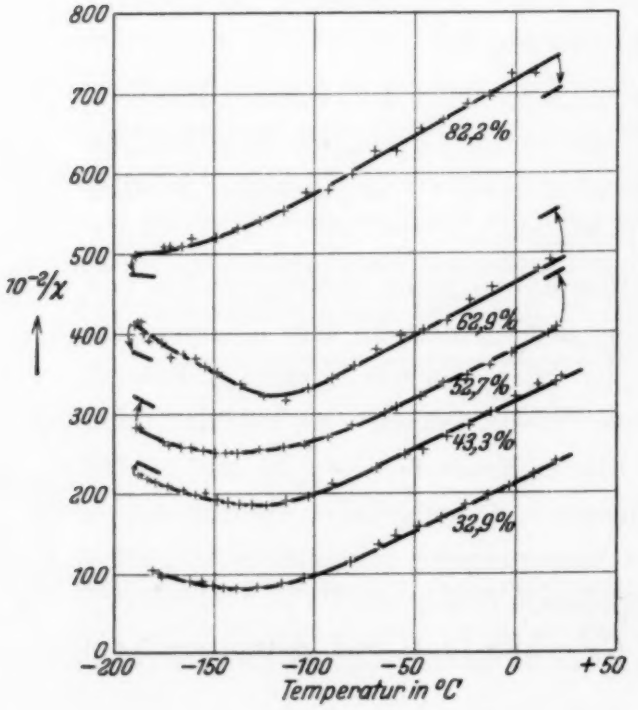


Fig. 9.

In der Tabelle sind auch die Θ-Werte (die Curietemperaturen) eingetragen, die den absoluten Betrag der Suszeptibilitäten bestimmen. Sie wurden aus Gleichung (1) mit den ausgeglichenen χ-Werten berechnet, die in Tabelle 2 und Fig. 6 zu finden sind.

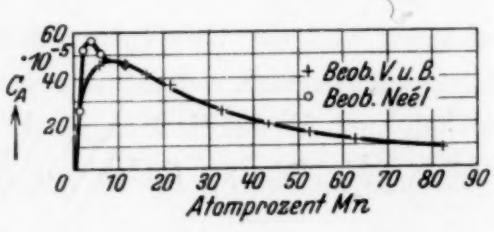


Fig. 10.

Tabelle 3.

Mn-Atom %	$\frac{10^{-2}}{\chi_{20}}$	$\frac{10^{-2}}{\chi_{-50}}$	$C \cdot 10^3$	$C_A \cdot 10^5$	Θ °C	N	N'
5,7	870	605	2,64	46	— 210	5,7	24,1
11,4	403	270	5,26	46	— 192	8,1	23,9
16,3	260	158	6,86	42	— 158	9,2	22,9
21,7	217	142	8,00	37	— 154	9,9	23,2
32,9	238	155	8,44	26	— 185	10,0	17,6
43,3	340	257	8,44	19,5	— 268	10,0	15,6
52,7	405	322	8,44	16	— 382	9,9	13,7
62,9	490	400	7,80	12,4	— 414	9,5	12,6
82,2	743	645	7,50	9,1	— 508	9,1	10,1
			Nach Néel.				
1,6	7950	6290	0,417	26	— 312	2,3	19,8
2,3	2440	1870	1,22	53	— 278	3,9	26,4
3,7	1515	1175	2,06	56	— 292	5,1	26,8
5,74	850	610	2,89	50	— 226	6,0	25,4
11,4	410	278	5,26	46	— 196	8,1	24,1

Endlich stehen in der vorletzten Spalte der Tabelle 3 die aus der Formel

$$N = 14{,}05 \sqrt{C \cdot A_m} \qquad (2)$$

bestimmten Weissschen Magnetonenzahlen N, wobei für A_m das mittlere Atomgewicht der Legierung eingesetzt ist. Ihre Angabe ist insofern problematisch, als wir es hier mit Legierungen zu tun haben, nicht mit einheitlichen Atomen, Molekülen oder Ionen. N ist also in dieser Form nicht viel mehr als eine reine Rechengröße, die aber deshalb mitgeteilt wird, weil sie bei den Legierungen mit 16 bis 82% Mn bemerkenswerterweise annähernd denselben Wert hat, der überdies nicht viel von dem eines „wahren" Bohrschen Magnetons abweicht. Ersetzen wir in Gleichung (2) $C \cdot A_m$ durch $100\, C_A \cdot$ Mn-Atomgewicht, beziehen also N auf die in den Legierungen vorhandene Menge an Mn-Atomen, so erhalten wir Weisssche Magnetonenzahlen, die mit zunehmender Mn-Konzentration von 22,4 (bei 5,7%) bis 10 (bei 82,2%) abnehmen. Tragen wir ferner dabei dem Einfluß des Kupfers auf den χ-Wert dadurch Rechnung, daß wir die Atomsuszeptibilitäten von Mn zugrunde legen, die sich nach der Mischungsregel aus der Atomsuszeptibilität der Legierung und des Kupfers ($\chi_{Cu} \cdot 63{,}6 = -5{,}4 \cdot 10^{-6}$) ableiten lassen, so bekommen wir die in der letzten Spalte unter N' aufgeführten Zahlen. Da sehr wohl möglich ist, daß der Einfluß des Kupfers durch diese Rechnung nicht genügend berücksichtigt wird, liegt der Gedanke nahe, daß die Extrapolation auf unendliche Verdünnung zu dem Wert $N' = 29$ führt, der für das Mn-Ion gefunden worden ist. Dann würde die Abnahme von N' bei zunehmender Konzentration bedeuten,

daß bei stärkster Verdünnung Mn in Ionenform vorhanden ist, die mit wachsender Konzentration prozentisch mehr und mehr zurücktritt. Das Maximum der Suszeptibilität bei 25% Mn kommt in der Magnetonenzahl nicht zum Ausdruck, was auch nicht zu erwarten ist. — Der Wert 9,5 der Legierung mit 62,9% ist übrigens unsicher, da bei dieser der Verdacht auf innere Ungleichmäßigkeit oder stärkere Beeinflussung der vorgenommenen Wärmebehandlung durch die anderen mit ihr gewonnenen Resultate (s. u.) besonders naheliegt. Die andere Legierung mit 63% Mangan (Nr. 10, vgl. Tabelle 2), deren Untersuchung wir freilich nur bei der Temperatur der flüssigen Luft, bei der Temperatur des CO_2-Schnees und bei Zimmertemperatur vornahmen, ergäbe für N den Wert 11, wenn wir die Werte, die bei CO_2-Schnee und Zimmertemperatur gewonnen wurden, zur Rechnung des C-Wertes benutzen würden; die Benutzung dieser beiden Temperaturen muß freilich einen zu hohen Wert von C ergeben, weil die Temperatur des CO_2-Schnees tiefer liegt als die, bis zu der das Curie-Weisssche Gesetz bei der Legierung gilt; für diese Probe fanden wir den gleichen χ-Wert bei flüssiger Luft, aber einen merklich kleineren Wert bei der Temperatur des CO_2-Schnees und bei Zimmertemperatur.

Die Legierungen mit einem Mangangehalt bis zu 20% zeigen bei tiefen Temperaturen Abweichungen vom Curie-Weissschen Gesetz, wie sie theoretisch zu erwarten sind. Bemerkenswert ist das Verhalten der Legierungen mit einem Mn-Gehalt von 30% und mehr, die zwischen — 100 und — 150° ein Maximum von χ besitzen. Hierzu ist folgendes zu bemerken. Vogt hatte bei seinen Messungen an Pd-Legierungen die Beobachtung gemacht, daß in einigen Fällen der Endwert der Suszeptibilität bei der Temperatur der flüssigen Luft sich erst nach längerer Zeit einstellte. Auch wir beobachteten, daß eine längere oder kürzere Zeit, die jedoch nur nach Minuten zählte, verging, bis der Endwert von χ bei der Temperatur der flüssigen Luft erreicht war, möchten aber die Verzögerung auf die Langsamkeit der Temperatureinstellung infolge schlechter Wärmeleitung schieben. Solche Verzögerungen könnten unter Umständen ein Maximum vortäuschen, wenn etwa nicht lange genug bei der tiefen Temperatur gewartet worden wäre. Daher wurde die Temperatur der flüssigen Luft stets solange aufrecht erhalten, bis eine merkliche Änderung des χ-Wertes nicht mehr eintrat. Die absolute Sicherheit, daß das Maximum nicht durch die genannte Verzögerung vorgetäuscht war, ergab sich aber daraus, daß bei der Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft vor Erreichen der tiefsten Temperatur das Auftreten des Maximums von χ schon erkannt wurde. Übrigens sind vom theoretischen Standpunkt aus [siehe u. a. die Überlegungen von

Néel[1])] derartige Abhängigkeiten (Abnahme des χ mit abnehmender Temperatur bei tiefen Temperaturen) nicht überraschend, und ist auch ein derartiges Verhalten bei anderen Substanzen schon beobachtet worden.

Auffallen muß, daß der Charakter der Abhängigkeit des χ von der Temperatur unterhalb der Temperatur des Maximums von χ nicht für alle Legierungen mit mehr als 30% ganz der gleiche ist. χ nimmt mit abnehmender Temperatur bei verschiedenen Legierungen verschieden stark ab; die Änderung von einer Legierung zur anderen zeigt keine Gesetzmäßigkeit. Wärmevorbehandlung und etwaige Ungleichmäßigkeiten in der Kristallstruktur, die wir freilich bisher nicht nachzuweisen vermochten, sowie auch eine vielleicht vorhandene, von Temperatur und Zusammensetzung abhängige Verzögerung der Einstellung könnten hier von Einfluß gewesen sein. Besonders auffallend ist der starke Anstieg bei der Legierung Nr. 9 mit rund 63% Mangan. Dabei sei mitgeteilt, daß wir auch bei Legierung Nr. 6 mit rund 43% Mn einen ähnlich steilen Anstieg beobachteten im Gegensatz zu dem Anstieg bei der Legierung Nr. 7, die zu den endgültigen Messungen verwendet wurde; ferner daß die Beobachtungen an der anderen Legierung mit 63% Mn (Nr. 10, s. oben) auf einen geringeren Anstieg bei tiefen Temperaturen schließen ließ.

In Fig. 9 sind durch Striche bei der Temperatur der flüssigen Luft und bei der Zimmertemperatur die Werte angemerkt, die wir bei diesen Temperaturen aus den ausgleichenden Kurven in Fig. 7 entnehmen konnten.

Die systematischen Abweichungen (auch die des Anstieges) sind noch nicht geklärt. Dabei mag aber hervorgehoben werden, daß die Abweichungen absolut genommen, nicht sehr groß sind, wenn sie auch bei den verhältnismäßig kleinen χ-Werten prozentisch ins Gewicht fallen.

Messung des Leitvermögens der Legierungen. Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes der Legierungen erfolgte durch Messung des Stromes und der Spannung mit Ampere- und Millivoltmeter, wobei Ströme von etwa 10 Amp. Verwendung fanden und die Spannung durch aufgesetzte Schneiden abgenommen wurde. Da die Stäbe eine beträchtliche Porosität aufwiesen, wurde zur Berechnung des spezifischen Widerstandes ein mittlerer „wirksamer" Querschnitt (s. Tabelle 4) aus den Gitterkonstanten abgeleitet, die wir aus den Debyeaufnahmen erhielten; diese lieferten uns zunächst die Dichten der Legierungen und diese Dichten mit den Gewichten und den Längen der zylindrischen Stäbe die für den Widerstand maßgebenden Querschnitte, in der Voraussetzung freilich, daß die Verteilung der Poren im Stabe einigermaßen gleichmäßig sei.

[1]) L. Néel, Ann. de phys. **18**, 5, 1932.

Die Widerstandsmessungen wurden bei Zimmertemperatur (im Wasserbad) und bei der Temperatur der flüssigen Luft durchgeführt. Für den letzteren Fall benutzten wir einen Behälter aus Weißblech, der in Zellstoffwatte eingepackt war, die sich durch ihr ausgezeichnetes Wärmeisolationsvermögen auch hier wieder bewährte.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 4 aufgenommen und in Fig. 11 graphisch wiedergegeben. Es zeigt sich das bekannte starke Ansteigen des spezifischen Widerstandes mit wachsendem Prozentgehalt. Die Abhängigkeit bei *geringem* Prozentgehalt wurde auch von Linde[1]) kürzlich mitgeteilt. Seine Werte stimmen mit unserem Resultat sowohl bei Zimmertemperatur wie bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgezeichnet überein, insbesondere auch die atomare Widerstandserhöhung bei den niedrigeren Prozentgehalten.

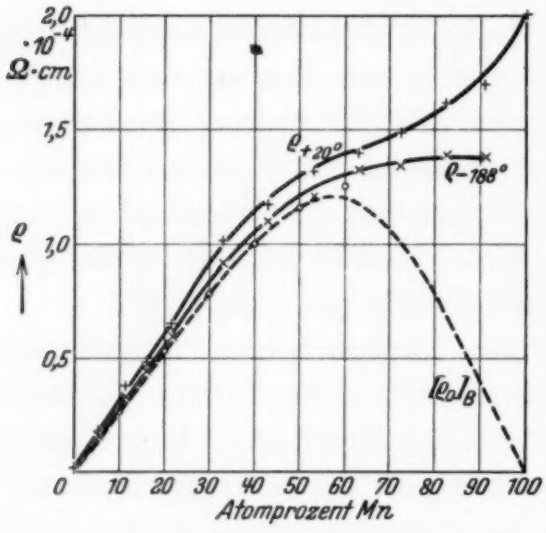


Fig. 11.

Der aus den Werten bei Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft gewonnene Temperaturkoeffizient ist (vgl. die Tabelle 5, in der die graphisch ausgeglichenen ϱ-Werte von 10 zu 10 Atom-% Mn aufgenommen sind) von 10 bis 70% annähernd gleich und rund 0,0004 in Übereinstimmung mit dem Wert, der sich aus Lindes Messungen an der Legierung mit 3,09% Mn berechnen läßt, und wächst bei höherem Mn-Gehalt mit dem Prozentgehalt erheblich an. Die Widerstandsmessung an unserem „reinen" Mn bei der Temperatur der flüssigen Luft mißlang trotz mehrfacher Versuche, da der Mn-Stab bei der Temperatur der flüssigen Luft jedesmal allmählich in mehrere Stücke zerfiel. Das Auftreten von Rissen konnte deutlich an dem sprunghaften Anwachsen des Widerstandes erkannt werden. Daß der Temperaturkoeffizient des reinen Mn nahezu Null sein sollte, wie Meissner und Voigt[2]) finden, scheint uns nach dem Verhalten unserer hochprozentigen Legierungen unwahrscheinlich und wir möchten vermuten, daß auch die Messungen Meissners und Voigts bei tiefen Temperaturen durch Risse im Material, die bei diesen Temperaturen auftraten, beeinträchtigt worden sind.

[1]) I. O. Linde, l. c.

[2]) W Meissner u. B. Voigt, Ann. d. Phys. **7**, 892 (insbesondere 915), 1930.

Tabelle 4.

Tabelle 4.

Nr.	Mn-Atom-%	$\varrho_{20} \cdot 10^4$		$\varrho_{-188} \cdot 10^4$		Gitterkonstante		Theoret. Dichte	Mittlerer Querschnitt
		beob. $\Omega \cdot$ cm	ausgeglichen $\Omega \cdot$ cm	beob. $\Omega \cdot$ cm	ausgeglichen $\Omega \cdot$ cm	beob. Å	ausgeglichen Å		mm^2
1	5,7	0,179	0,179	0,165	0,165	3,628	3,630	8,70	50,4
2	11,4	0,378	0,354	0,337	0,325	3,650	3,649	8,50	42,1
3	16,3	0,483	0,485	0,442	0,450	3,662	3,665	8,32	50,5
4	21,7	0,654	0,653	0,596	0,595	3,684	3,683	8,12	56,4
5	32,9	1,017	0,985	0,915	0,902	3,712	3,712	7,83	48,7
6	43,0	1,147	1,145	1,085	1,100	3,732	3,732	7,57	51,3
7	43,3	1,200		1,110		—	—	—	—
8	52,7	1,314	1,324	1,205	1,216	—	3,744	7,40	49,2
9	62,9	1,40	1,41	1,33	1,31	3,750	3,750	7.28	45,8
11	72,2	1,49	1,49	1,34	1,36	3,752	3,752	7,18	49,8
12	82,2	1,62	1,59	1,39	1,38	3,753	3,753	7,06	48,6
13	90,8	1,70	1,74	1,38	1,38	—	—	7,08[1]	43,6
14	100	2,10	—	—	—	—	—	7,26[2]	61,6

Tabelle 5. Widerstände der Legierungen in $\Omega \cdot cm$.

Mn-Atom-%	$\varrho_{20} \cdot 10^4$	$\varrho_{-188} \cdot 10^4$	$\varrho_{-188} : \varrho_{20}$	$\frac{\varrho_{20} - \varrho_{-188}}{\varrho_0 \cdot 208}$	$[\varrho_0] \cdot 10^4$	$[\varrho_0]_{20} \cdot 10^4$	$[\varrho_0]_{-188} \cdot 10^4$	$[\varrho_0]_B \cdot 10^4$
1,20[3]	0,0521	0,0404	0,775	0,001 103	0,0346	—	—	0,0348
3,09[3]	0,1051	0,0963	0,910	0,000 405	—	—	—	—
10	0,310	0,284	0,916	0,000 407	0,276	0,267	0,274	0,278
20	0,602	0,552	0,916	0,000 402	0,536	0,532	0,536	0,550
30	0,895	0,820	0,916	0,000 405	0,797	0,799	0,797	0,795
40	1,14	1,05	0,922	0,000 383	1,02	1,02	1,022	1,01
50	1,29	1,20	0,930	0,000 338	1,17	1,14	1,15	1,16
60	1,39	1,29	0,930	0,000 348	1,26	1,21	1,24	1,21
70	1,47	1,35	0,919	0,000 395	1,31	1,27	1,30	1,07
80	1,565	1,38	0,885	0,000 575	1,32	—	1,32	0,77
90	1,73	1,375	0,795	0,001 010	—	—	—	—

[1]) Aus Werten von Persson: $a = 3{,}761$, $c = 3{,}672$ Å. — [2]) Aus Werten von Persson: $a = 6{,}3$ Å. — [3]) Von I. O. Linde (l. c.) gemessen.

Als Wert des spezifischen Widerstandes vom „reinen" Mn bei Zimmertemperatur fanden wir $2{,}1 \cdot 10^{-4}\ \Omega \cdot \mathrm{cm}$, während Meissner und Voigt für ihre beiden (ebenfalls unreinen) Proben die Werte 1,5 und $6 \cdot 10^{-4}$ angeben.

Der Wert des spezifischen Widerstandes von wirklich reinem Mn dürfte wesentlich niedriger sein als selbst der niedrigste der drei genannten Werte, da Verunreinigungen den spezifischen Widerstand heraufsetzen. Zu einer Schätzung des *Widerstandes von reinem* Mn (und zwar γ-Mn, wenn β- und γ-Mn verschiedene Leitvermögen besitzen) kann man in folgender Weise gelangen.

Erfahrungsgemäß und in Übereinstimmung mit der Theorie von Borelius[1]) und Höjendahl[2]) gilt angenähert für den Widerstand ϱ einer Legierung bei einer beliebigen Temperatur

$$\varrho = p\varrho' + q\varrho'' + [\varrho_0]. \tag{3}$$

Darin bedeuten ϱ', ϱ'' die spezifischen Widerstände der Komponenten bei derselben Temperatur, und p und q die Atomprozentgehalte, so daß also $p\varrho' + q\varrho''$ den linear interpolierten Widerstandswert bezeichnet; $[\varrho_0]$ ist eine von der Temperatur unabhängige Größe, der „Zusatzwiderstand", der zugleich die Bedeutung des spezifischen Widerstandes der Legierung beim absoluten Nullpunkt hat, da mit abnehmender Temperatur ϱ' und ϱ'' zu Null konvergieren. Aus unseren Beobachtungen an den verschiedenen Legierungen bei $+ 20^0$ und bei $- 188^0$ können wir nun mit einiger Annäherung auf den spezifischen Widerstand $[\varrho_0]$ beim absoluten Nullpunkt extrapolieren (wohl mit um so größerer Annäherung, je kleiner der Temperaturkoeffizient ist). Diese extrapolierten Werte sind in Tabelle 5 mitgeteilt. Nach Einsetzen von $[\varrho_0]$, ϱ', ϱ in Gleichung (3) können wir ϱ'' berechnen und müßten natürlich bei den verschiedenen Legierungen (verschiedenem p und q) auf denselben Wert kommen. Daß das nicht genau der Fall ist, darf nicht verwundern, da die Extrapolation auf $[\varrho_0]$ unsicher ist. Indessen schwanken die Werte von ϱ'' überraschend wenig, sowohl wenn wir von den Beobachtungen bei $+ 20^0$ ausgehen, als auch, wenn wir die Beobachtungen bei $- 188^0$ zugrunde legen, wodurch die Brauchbarkeit dieses Weges, zu einer Schätzung des Wertes von ϱ'' zu gelangen, nachträglich erwiesen zu werden scheint. Unter Berücksichtigung des größeren Gewichts der

---

[1]) G. Borelius, Ann. d. Phys. **77**, 109, 1925.
[2]) K. Höjendahl, Phil. Mag. **48**, 349 1924.

Werte, die bei Legierungen mit 20 bis 50% Mn gewonnen wurden, fanden wir für ϱ'' von Mn bei $+20^0$ und bei -188^0

$$\varrho''_{20} = 0{,}28 \cdot 10^{-4} \quad \text{und} \quad \varrho''_{-188} = 0{,}07 \cdot 10^{-4}\ \text{Ohm} \cdot \text{cm}.$$

Daraus errechnet sich ein Temperaturkoeffizient von 0,0039. Mit diesen Werten ergibt umgekehrt Gleichung (3) neue Werte von $[\varrho_0]$, die in Spalte 7 und 8 der Tabelle 5 unter $[\varrho_0]_{20}$ und $[\varrho_0]_{-188}$ eingetragen sind. Sie stimmen mit den extrapolierten Werten (Spalte 6) gut überein, ein Beweis dafür, daß die Wahl von ϱ'' nicht ungeeignet war.

Nachdem auf diese Weise die $[\varrho_0]$-Werte unserer Legierungen gewonnen waren, konnten wir auch weiter auf das System Cu—Mn die Beziehung von Borelius anwenden, die angibt, wie die Leitfähigkeit $[k_0]$ beim absoluten Nullpunkt von den Prozentgehalten abhängt:

$$[k_0] = \frac{1}{[\varrho_0]} = a\frac{p}{q} + bp + c\frac{q}{p} + \mathrm{d}q$$

mit den vier Konstanten a, b, c, d. Wegen der Unreinheiten des Mn, die sich bei den höheren Prozentgehalten stärker bemerkbar machen und sowohl ϱ wie $[\varrho_0]$ beeinflussen müssen, sowie vielleicht wegen des Auftretens von freiem β-Mn in diesen Legierungen, ist bei den höheren Prozentgehalten eine Übereinstimmung nicht zu erwarten. Die $[\varrho_0]$-Werte der niedrigeren Gehalte bis 60% Mn lassen sich aber in der Tat ausgezeichnet durch die Beziehung

$$[k_0] = \left(3{,}5\frac{p}{q} + 4{,}6\,p + 2{,}8\frac{q}{p}\right)\cdot 10^3 \qquad (4)$$

der obigen Form wiedergeben, wie die graphische Darstellung der dieser Gleichung genügenden $[\varrho_0]_B$-Werte, gestrichelte Kurve in Fig. 11, mit den eingezeichneten $[\varrho_0]_{-188}$-Werten und die Tabelle 5, in deren Spalte 9 die aus Gleichung (4) berechneten $[\varrho_0]_B$ eingetragen sind, erkennen läßt. Zur Berechnung des Koeffizienten a wurde dabei die Beobachtung von Linde an 1,2% Mn benutzt; die beiden anderen Koeffizienten wurden *unseren* Beobachtungen angepaßt.

Zusammenfassung. Die Untersuchung an den Cu—Mn-Legierungen hat zur Kenntnis der Abhängigkeit der Suszeptibilität vom Prozentgehalt und von der Temperatur geführt. Unter allen Legierungen zeigt die, in der auf 1 Mn-Atom 3 Cu-Atome kommen, bei Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft wie auch bei allen Zwischentemperaturen ein Maximum der Suszeptibilität. Bis -60^0 und etwas darunter ist die Temperaturabhängigkeit durch das Curie-Weisssche Gesetz gegeben;

dann nimmt die Suszeptibilität immer weniger stark zu, als dem Gesetz entspricht, bei den höheren Prozentgehalten im Bereich tiefer Temperaturen sogar wieder ab. Bei keiner Legierung wird eine Temperatur erreicht, unterhalb der die Legierung ferromagnetische Eigenschaften zeigt.

Der spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur nimmt mit wachsendem Mn-Gehalt von $0{,}31 \cdot 10^{-4}$ Ohm · cm bei 10 Atom-% auf $1{,}73 \cdot 10^{-4}$ Ohm · cm bei 90 Atom-% zu. Das Verhältnis des Widerstandes, den eine Legierung mit einem Mn-Gehalt zwischen 10 und 70% bei -188^0 zeigt, und des Widerstandes der gleichen Legierung bei $+20^0$, hat den Wert etwa 0,92; der daraus berechnete Temperaturkoeffizient ist rund 0,0004. Als spezifischer Widerstand von reinem Mn bei 20^0 ergab sich durch Schätzung ein Wert von etwa der Größe $0{,}28 \cdot 10^{-4}$ Ohm · cm mit einem Temperaturkoeffizient von 0,0039.

Der bei der Untersuchung benutzte Hochfrequenzinduktionsofen wurde uns von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt, wofür wir der Notgemeinschaft auch hier unseren Dank aussprechen.

Clausthal, Physikalisches Institut der Bergakademie, Dezember 1932.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität Nr. 21.)

Die Reflexion von Quecksilber-Molekularstrahlen an Kristallspaltflächen.

Von **B. Josephy** in Hamburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Dezember 1932.)

Es wurde die Reflexion von Hg-Molekularstrahlen an Spaltflächen von NaCl und LiF untersucht, wobei die Intensität der Hg-Strahlen mit dem Hitzdrahtmanometer gemessen wurde.

Die Reflexion von Molekularstrahlen an Kristallspaltflächen von Alkalihalogeniden ist mehrfach untersucht worden[1]). Hierbei ergab sich, daß zwei Arten von Reflexion zu unterscheiden sind.

1. Die exakte spiegelnde Reflexion[2]) und
2. die „diffuse Reflexion"[3]), bei der das Maximum der Strahlintensität ungefähr in die Richtung des gespiegelten Strahles fällt.

Die erste Art spiegelnder Reflexion wurde im hiesigen Institut (l. c.) an Strahlen von He- und H_2-Molekülen gefunden, sowie von Johnson (l. c.) an H-Atomen. Charakteristisch für diese Art Reflexion ist, daß die Strahlen nach der Reflexion nicht verbreitert sind und streng den geometrischen Dimensionen entsprechen (innerhalb einer Versuchsgenauigkeit von etwa $^1/_{10}{}^0$ bei den letzten Versuchen im hiesigen Institut), wobei die Intensität des reflektierten Strahles bis über 20% des einfallenden Strahles beträgt, natürlich abhängig von der Substanz, dem Einfallswinkel und der Temperatur. Die Strahlen werden vom Kristall in diesem Falle wie ein Lichtstrahl von einem Spiegel reflektiert, d. h. der Vorgang ist ein reines Wellenphänomen (Beugung nullter Ordnung). Wie zu erwarten, erfolgt eine solche Reflexion nur bei Strahlen von schwer adsorbierbaren Substanzen

[1]) Zusammenfassende Darstellung siehe den Artikel Beugung von Materiestrahlen von R. Frisch und O. Stern im Handb. d. Phys. XXII, Teil II, S. 351—354. Berlin, Julius Springer, 1933. II. Auflage.

[2]) F. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **53**, 779, 1929; I. Estermann u. O. Stern, ebenda **61**, 95, 1930; I. Estermann, R. Frisch u. O. Stern, ebenda **73**, 348, 1931 (U. z. M. Nr. 11, 15, 18); Th. H Johnson, Phys. Rev. **31**, 1122, 1928; **35**, 1432, 1930.

[3]) A. Ellett u. H. F. Olson, Phys. Rev. **31**, 643, 1928; A. Ellett, H. F. Olson u. H. A. Zahl, ebenda **34**, 493, 1929; H. A. Zahl, ebenda **36**, 894, 1930; A. Ellett u. H. A. Zahl, ebenda **38**, 977, 1931; R. R. Hancox u. A. Ellett, Bull. Amer. Phys. Soc. **7**, 29, 1932; I. M. B. Kellogg, Bull. Amer. Phys. Soc. **7**, 30, 1932; R. M. Zabel, ebenda **7**, 29, 1932.

(He, H_2, H) mit verhältnismäßig großer de Broglie-Wellenlänge (Größenordnung 10^{-8} cm).

Die zweite Art, die „diffuse Reflexion", wurde von Ellett und seinen Mitarbeitern bei Strahlen von Zn, Hg usw. gefunden und näher untersucht. Typisch für diese Art Reflexion ist die große Diffusität des reflektierten Strahles (10 bis 20°). Es handelt sich hier durchweg um Substanzen, die stark adsorbierbar sind, mit ziemlich kleiner de Broglie-Wellenlänge (Größenordnung 10^{-9} cm, also etwa zehnmal kleiner als die obige). Ellett und seine Mitarbeiter fanden ferner, daß die Richtung der maximalen Intensität bei dem diffusen reflektierten Strahl etwas (Größenordnung 10°) von der Spiegelungsrichtung abweicht, im allgemeinen zum Lot hin.

Bei der „diffusen Reflexion" handelt es sich offenbar um eine Art von „klassischer" Reflexion, das Strahlmolekül wird von der Kristallspaltfläche reflektiert wie ein Ball von einer Wand.

Die ersten Versuche von Ellett und seinen Mitarbeitern wurden so ausgeführt, daß der Strahl durch Kondensation auf einer gekühlten Fläche aufgefangen wurde. Später wurde die Intensität des Strahles mit einem Ionisationsmanometer gemessen.

Zweck der vorliegenden Arbeit war, die zweite Art von Reflexion zu untersuchen, und zwar wurden Hg-Strahlen an LiF- und NaCl-Spaltflächen reflektiert. Zur Intensitätsmessung wurden die im hiesigen Institut vielfach verwendeten Hitzdrahtmanometer[1]) benutzt, nachdem ihre Brauchbarkeit für Hg-Strahlen in Vorversuchen festgestellt worden war. Die Anordnung war die im hiesigen Institut übliche. Der Strahl fiel in das Auffangröhrchen eines im übrigen geschlossenen Gefäßes und erzeugte dort einen Druck, der seiner Intensität proportional war. Der Druck wurde in der üblichen Weise mit Hitzdrahtmanometern in Kompensation gemessen[1]).

Prüfung der Eignung der Manometer für Hg-*Dampf.* Die Gefäßwand der Manometer konnte bei diesen Messungen an Hg nicht auf die Temperatur der flüssigen Luft gebracht werden, sondern wurde auf Zimmertemperatur gehalten. Das Manometer stand in Verbindung mit einem größeren Gefäß mit gesättigtem Hg-Dampf. Der Dampfdruck wurde dann durch Temperaturänderung des Hg-Reservoirs um kleine Beträge ($^1/_2$ bis $4 \cdot 10^{-4}$ mm Hg) geändert. Die Messungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

T_1 ist die Anfangstemperatur des Hg-Reservoirs, T_2 die Endtemperatur, p_1 und p_2 die dazugehörigen Drucke, ihre Differenz Δp, also die Druckänderung und Δs der dadurch verursachte Galvanometerausschlag. Wie

[1]) F. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **53**, 766, 1929 (U. z. M. Nr. 10).

Tabelle 1.

Anfangs-temperatur T_1	p_1 mm · 10^{-4}	End-temperatur T_2	p_2 mm · 10^{-4}	Δp mm · 10^{-4}	Δs Ausschlag des Galvanometers cm	Ausschlag für eine Druck-änderung von $1 \cdot 10^{-6}$ mm cm
288,5	8,831	282,8	5,285	3,546	42,5[1])	$1,5_4$
282,8	5,285	288,0	8,531	3,246	35,3	$1,3_9$
283,0	5,370	287,8	8,299	2,929	31,2	$1,3_6$
287,8	8,299	279,8	3,999	4,300	48,3	$1,4_4$
280,0	4,064	273,0	2,075	1,989	21,7	$1,4_0$
287,9	8,375	281,9	4,864	3,511	39,0	$1,4_2$
281,9	4,864	287,0	7,709	2,845	31,0	$1,3_9$
287,4	7,998	280,1	4,102	3,896	44,6	$1,4_6$
280,5	4,266	273,0	2,075	2,191	23,6	$1,3_8$
273,0	2,075	263,6	0,792	1,282	14,8	$1,4_7$
264,0	0,826	100	—	0,826	10,4	$1,6_1$
260,0	0,537	100	—	0,537	6,7	$1,6_0$

aus der letzten Spalte der Tabelle 1 ersichtlich ist, ergab sich Proportionalität zwischen Druck und Ausschlag und eine Empfindlichkeit der Manometer von durchschnittlich $1,4_6$ cm bei $1 \cdot 10^{-6}$ mm Druckänderung. Da diese Manometer zur Messung von Hg-Drucken brauchbar sind, wurden sie in die Molekularstrahlapparatur eingebaut.

Beschreibung der Apparatur (Fig. 1). Der linke Teil der Glasapparatur ist der Ofen, eine oben und unten zugeschmolzene Glasröhre, die im unteren Teil eine kleine Menge Hg enthält. Über diesen Teil ist von unten ein elektrisch heizbarer Metallblock, der eine zweite Bohrung für ein Thermometer trägt, zu schieben. Der mittlere Teil des Ofens ist mit einem Kupferblech bedeckt, über das von oben ein elektrisch beheiztes Rohr geschoben wird. Der Ofenspalt hat die Form einer Kapillare, die ebenfalls mit Kupfer und einer darüber befindlichen elektrischen Heizung umwickelt ist. Alle erwärmten Teile sind nach außen durch Asbest gut isoliert. Der aus der Kapillare austretende Strahl passiert ein Kupferrohr, das von oben her durch flüssige Luft kühlbar ist, zwecks Kondensation eines Teils der nicht parallel der Strahlachse austretenden Moleküle und zur Verminderung des Druckes in diesem Raum. Hierzu dient auch das darunter angebrachte Ausfriergefäß. Der Strahl tritt dann durch den Abbildespalt, eine kreisförmige Öffnung in einer Messingkappe. Die Kappe trägt ferner eine magnetisch von außen zu betätigende Klappe, die nach Belieben in den Weg des direkten Strahles gebracht werden kann. Bei geöffneter Klappe fällt der

[1]) Die Zahlen dieser Kolonne sind alle mit 12,8 zu multiplizieren, da die Messungen mit einer auf den 12,8-ten Teil verminderten Galvanometerempfindlichkeit ausgeführt wurden.

Strahl dann auf den Kristall, der auf dem Kristallhalter durch eine Feder befestigt ist. Der Kristallhalter ist durch eine auf der Rückseite angebrachte elektrische Heizung zu erwärmen, seine Temperatur wird durch ein Thermo-

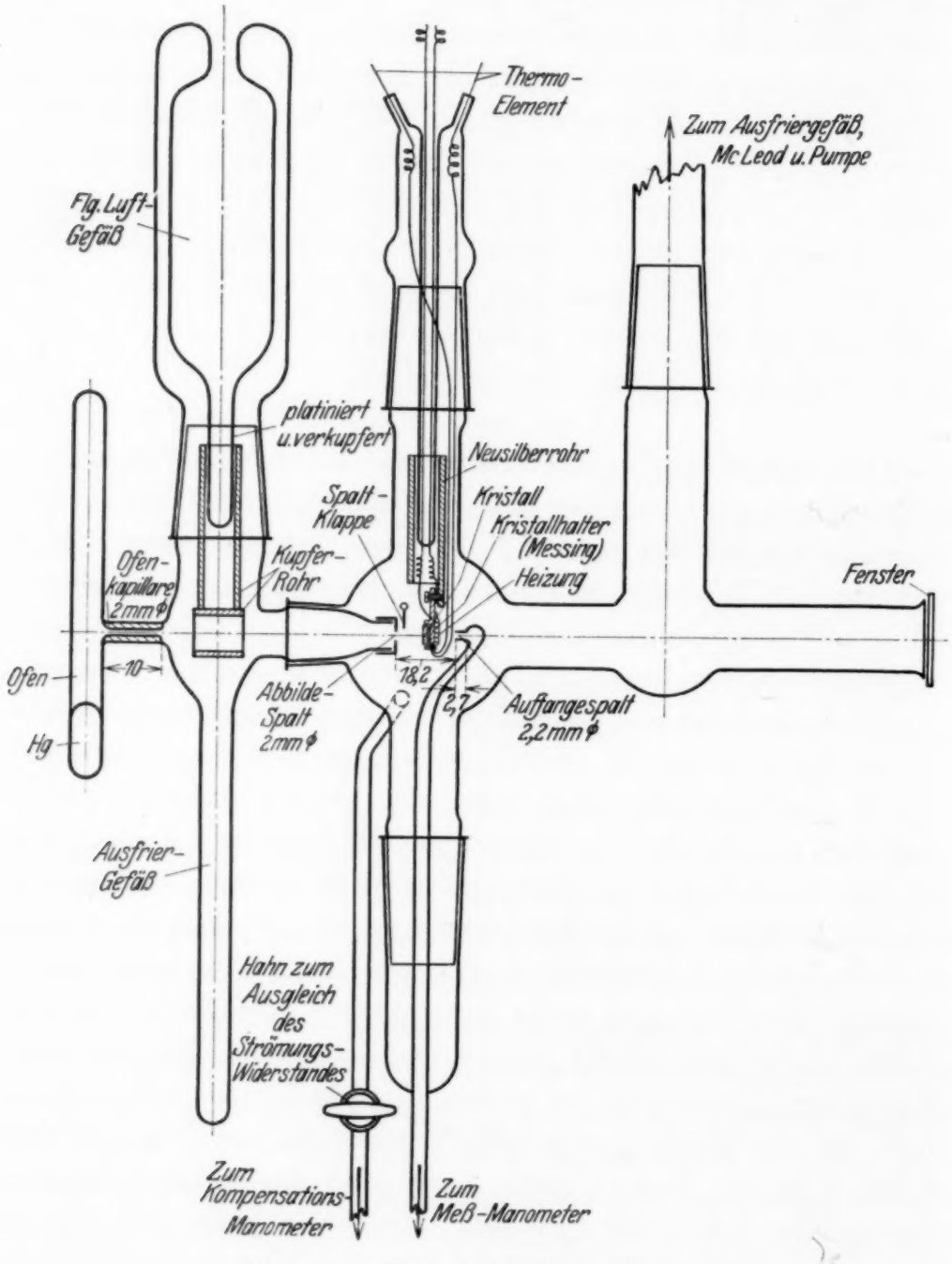


Fig. 1. Apparatur (1 : 3 verkleinert).

element gemessen. Er ist an einem Neusilberrohr befestigt, das über ein zugeschmolzenes Glasrohr gesteckt ist. Dieses Glasrohr ist durch den oberen Schliff drehbar; der Drehwinkel wird auf einer Skale durch einen Zeiger, der am Schliff befestigt ist, angezeigt. Hebt man diesen

Schliff mit dem daran befestigten Kristallhalter heraus, so fällt der Molekularstrahl in den Auffangespalt des Manometergefäßes. Der Auffangespalt läßt sich aus dieser Stellung, durch Drehung des unteren Schliffes, in der horizontalen Ebene um einen Kreismittelpunkt drehen, der zugleich der Auftreffpunkt des Molekularstrahles auf die Kristallspaltfläche ist. Dieser Drehwinkel ist ebenfalls an einer Skale ablesbar. Von dem kugelförmigen Teil der Apparatur, in dem sich Abbildespalt, Kristall und Auffangespalt befinden, zweigt ein Röhrchen ab, das zu dem Kompensationsmanometer führt und zum Ausgleich des Strömungswiderstandes einen Hahn trägt. Außerdem mündet in dieselbe Kugel ein Rohr, durch das die Apparatur ausgepumpt wird und das ein Fenster zur optischen Justierung trägt.

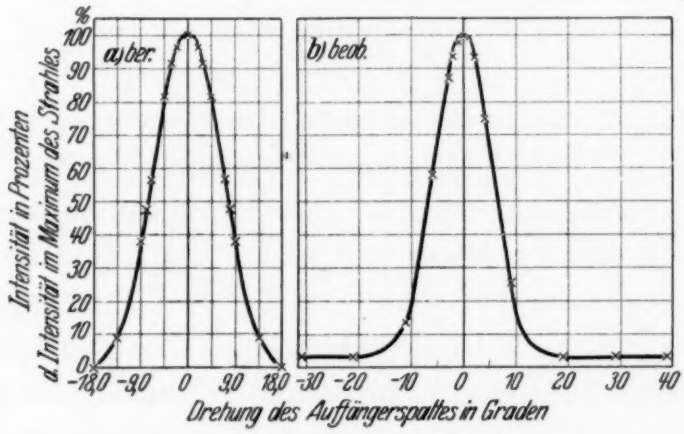


Fig. 2. Intensitätsverteilung im direkten Strahl.

Messung des direkten Strahles. Zunächst wurde der Kristallhalter entfernt und die Intensitätsverteilung im direkten Strahl bei verschiedenen Hg-Drucken im Ofen ausgemessen. Da oberhalb von 0,16 mm Hg-Druck die Wolkenbildung[1]) vor dem Ofenspalt zu stark störte, wurde dieser Druck bei allen folgenden Messungen eingehalten. Bei diesem Druck wie bei niedrigerem stimmte die gemessene Intensitätsverteilung mit der berechneten überein. (Der gemessene Strahl war eher etwas schmaler.) Fig. 2 zeigt bei *a* die berechnete, bei *b* die gemessene Intensitätsverteilung in Prozenten der Intensität im Maximum. Der Ausschlag beim Maximum betrug 17,6 cm.

Montierung und Justierung des Kristalls. Es wurde nun der Kristallhalter eingesetzt, und nachdem er bei 210° C im Hochvakuum einen Tag lang ausgeheizt worden war, ein frisch gespaltener Kristall (etwa $6 \times 6 \times 1{,}3\,\text{mm}^3$) eingesetzt und mehrere Stunden bei etwa 200° C gehalten. In der gleichen

[1]) F. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **39**, 764, 1926 (U. z. M. Nr. 2).

Weise wurde jeder weitere Kristall behandelt. Vor dem Spalten wurden die Kristalle bei etwa 70° C getempert. Da Ellett und Mitarbeiter Abweichungen vom Spiegelungsgesetz gefunden hatten, wurde besonderer Wert auf die Kontrolle der Lage der Kristalloberfläche gelegt und jeder einzelne Kristall vor und nach dem Versuch optisch justiert. Diese Justierungen stimmten innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa 1° überein. Der Unterschied war in jedem Fall kleiner als 1,5°.

Messung des reflektierten Strahles. LiF *und* NaCl. Die ersten Reflexionsversuche wurden am LiF vorgenommen, da dieses nach den Arbeiten im hiesigen Institut besonders großes Reflexionsvermögen für H_2 und He besitzt. Auch bei unseren Versuchen mit Hg war sein Reflexionsvermögen größer als das des NaCl. In der Fig. 3 sind die Intensitäten des am LiF reflektierten Strahles in Polarkoordinaten wiedergegeben, in Fig. 4 das gleiche für NaCl.

Die Versuche sind an mehreren Kristallen durchgeführt und reproduziert worden und ergaben stets die gleichen Resultate, nur das Reflexionsvermögen variierte etwas und nahm bei allen Kristallen langsam ab, wenn sie mehrere Tage in der Apparatur verblieben. Der letzte NaCl-Kristall aber blieb drei Wochen lang brauchbar. Da der am LiF reflektierte Strahl bei den Einfallswinkeln von 30 bis 45° nahezu in die Richtung der Spiegelung fiel, bis auf eine kleine Abweichung zum Lot (siehe Diskussion weiter unten), gingen wir bald zum NaCl über, um zu sehen, ob sich dieses anders verhält. Wie aus dem Vergleich von Fig. 3 und 4 hervorgeht, ist dies nicht der Fall. Zahl und Ellett hatten gefunden, daß die Abweichung von der spiegelnden Reflexion zum Lot bei kleineren Einfallswinkeln anwächst. Es wurde daher mehrmals der Versuch bei einem Einfallswinkel von 30° wiederholt (Fig. 4), bei dem diese Abweichung nach Ellett etwa 12° sein sollte, ohne daß aber die Abweichung zu finden war. Es wurde dann noch zu einem Einfallswinkel von 20° übergegangen. Die hier auftretende Abweichung von der Spiegelung ist zwar die größte bei den obigen Versuchen gefundene (etwa 7°), aber nicht entfernt so groß, wie Zahl und Ellett sie gefunden haben (etwa 14°). Außerdem war bei diesem Versuch der Anteil der Kosinusstrahlung groß im Verhältnis zur Reflexion, weil der Kristall schon über drei Wochen in der Apparatur verwendet worden war. Es wurde versucht, die Kosinusstrahlung nach dem Vorgange von Ellett auf folgende Weise zu korrigieren. Nimmt man an, daß die bei 50° gefundene Intensität reine Kosinusstrahlung ist und korrigiert danach die Intensität des reflektierten Strahles, so verschiebt sich das Maximum in Richtung nach 20° hin. Im gleichen Sinne geht die Korrektur für alle Versuche; stets muß infolge

der Kosinusstrahlung von den Intensitäten bei größeren Winkeln mehr abgezogen werden als von denjenigen bei kleineren Winkeln, d. h. also, die aus den Kurven ersichtliche kleine Abweichung (im allgemeinen 2 bis 3°) vom Spiegelungsgesetz wird durch diese Korrektur praktisch zum Ver-

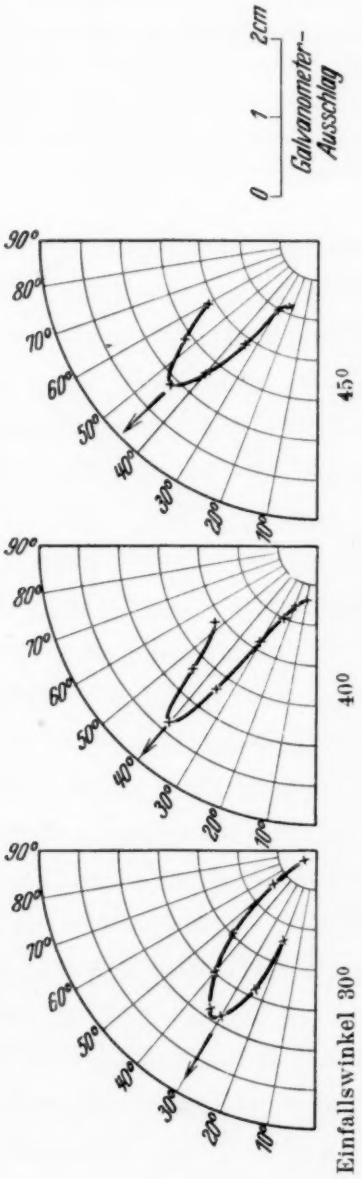


Fig. 3. Li F.

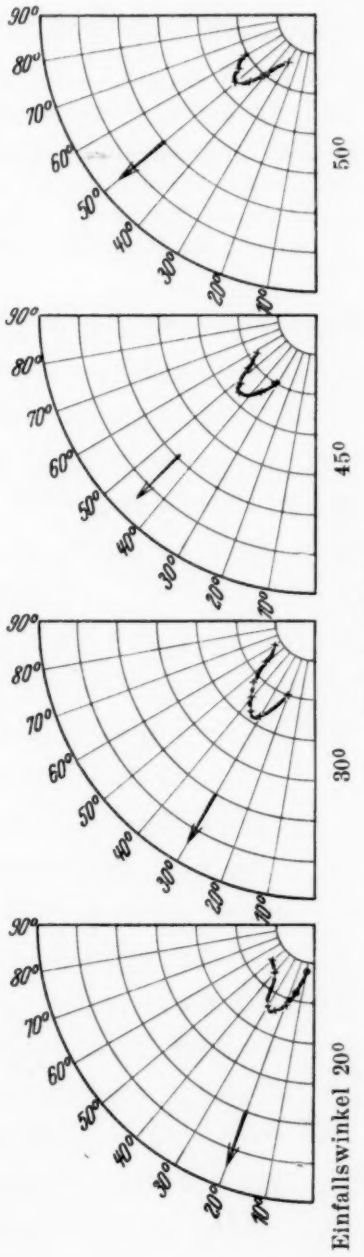


Fig. 4. Na Cl.

Die eingezeichneten Pfeile geben die Reflexionsrichtung im Falle der Spiegelung an.

schwinden gebracht. Natürlich ist diese Korrektur etwas unsicher, weil die Kosinusstrahlung aus räumlichen Gründen mit der Apparatur nicht direkt gemessen werden konnte. Sie kann aber in jedem Fall nur in dem Sinne wirken, die gefundenen kleinen Abweichungen vom Spiegelungsgesetz noch zu verkleinern.

Als Ergebnis dieser Untersuchung ergibt sich also: Die Beobachtungen von Ellett und Mitarbeitern, daß eine „diffuse Reflexion" von Hg-Strahlen an LiF und NaCl vorhanden ist, wurden bestätigt, doch konnten die von diesen Forschern gefundenen Abweichungen vom Spiegelungsgesetz nicht wiedergefunden werden. Die Ursache dieser Diskrepanz ist nicht ersichtlich, liegt aber vielleicht an einer anderen Vorbehandlung der Kristalle.

Herrn Prof. O. Stern danke ich für die Anregung zu dieser Untersuchung und sein förderndes Interesse.

Zur Theorie des Diamagnetismus von Leitungselektronen.

Von **R. Peierls** in Rom.

(Eingegangen am 8. Dezember 1932.)

Es wird untersucht, wann sich in der Quantenstatistik die freie Energie ohne Kenntnis der stationären Zustände des Systems berechnen läßt. Mit den hierbei entwickelten Methoden wird die diamagnetische Suszeptibilität von freien Elektronen, ihre Beeinflussung durch die Zusammenstöße und das magnetische Verhalten gebundener Elektronen untersucht. Es wird festgestellt, bis zu welchen Feldstärken die Suszeptibilität feldunabhängig ist.

1. Problemstellung. Bekanntlich setzt sich das magnetische Moment, das durch ein magnetisches Feld in einer Gesamtheit von Elektronen induziert wird, aus zwei Bestandteilen zusammen: Das Magnetfeld richtet erstens die Spine der Elektronen parallel, und lenkt zweitens die Elektronen aus ihrer geradlinigen Bahnbewegung ab. Für Leitungselektronen kann man in nichtrelativistischer Näherung und in nicht zu starken magnetischen Feldern beide Effekte getrennt behandeln.

Der erste Effekt, der die Richtung eines Paramagnetismus hat, wurde für freie Elektronen von Pauli[1]) behandelt, Bloch[2]) zeigte dann, daß das Verhalten von Elektronen in einem periodischen Potentialfeld sich qualitativ nicht von dem freier Elektronen unterscheidet.

Der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Bahnbewegung eines Fermigases von freien Elektronen wurde zuerst von Landau[3]) studiert. Die vorliegende Untersuchung ist eine Erweiterung dieser Landauschen Theorie. Eine solche Erweiterung schien aus folgenden Gründen wünschenswert: Bei Landau ergab sich der Diamagnetismus als direkte Folge davon, daß die Energie eines Elektrons im magnetischen Feld von einer diskreten Quantenzahl abhängt, d. h. daß die zugehörige klassische Bahn — oder genauer ihre Projektion senkrecht zum Feld — periodisch ist. Dies trifft jedoch für die Bewegung von Elektronen im Gitter nicht mehr in so einfacher Form zu, man würde also damit zu rechnen haben, daß Elektronen in einem periodischen Potentialfeld ein qualitativ anderes magnetisches Verhalten zeigen. Um diese Frage mit einer der Landauschen analogen Methode zu entscheiden, müßte man die stationären Zustände eines Elektrons

---

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927.
[2]) F. Bloch, ebenda **53**, 216, 1929.
[3]) L. Landau, ebenda **64**, 629, 1930.

im Gitter und Magnetfeld kennen. Diese Aufgabe führt auf zwar durchführbare, aber sehr verwickelte Rechnungen. Man möchte also gern eine Methode haben, um die Suszeptibilität ohne Kenntnis der stationären Zustände zu berechnen.

Außerdem kommt hinzu, daß die Periodizität der Bahn bereits verlorengeht, wenn die Elektronen durch irgendwelche unregelmäßige Störungen aus ihrer Bahn abgelenkt werden. Solche Störungen sind aber im Metall wirklich vorhanden, wie wir aus dem elektrischen Widerstand wissen; sie rühren von der thermischen Bewegung der Ionen und von den Verunreinigungen und Störstellen des Gitters her. Die Bewegung kann noch näherungsweise als periodisch beschrieben werden, wenn die freie Weglänge viel größer ist als der Bahnradius, dagegen hat sie keine Ähnlichkeit mehr damit, wenn der umgekehrte Fall vorliegt. Da aber der Bahnradius bei fester Energie proportional H^{-1} ist, so würde man erwarten, daß die Formel von Landau zwar in starken Feldern gilt, nicht dagegen in schwachen Feldern[1]). Mit anderen Worten: Man sollte eine Feldabhängigkeit der Suszeptibilität erwarten, die etwa bei den Feldstärken anfängt, bei denen auch das quadratische Gesetz der magnetischen Widerstandsänderung aufhört, gültig zu sein[2]). Da aber empirisch eine solche Abweichung nicht auftritt — außer gewissen Anomalien bei Wismut, die, wie wir sehen werden, auf andere Ursachen zurückzuführen sind —, so muß man schließen, daß es in Wirklichkeit gar nicht darauf ankommt, ob sich die stationären Zustände wirklich ausbilden können oder nicht. Dann muß es aber auch möglich sein, die Suszeptibilität ohne explizite Benutzung der stationären Zustände zu berechnen.

Die Auffindung des geeigneten Ansatzes wird sehr erleichtert, wenn man sich die Analogie mit der entsprechenden klassischen Rechnung vor Augen hält. Wir wollen uns daher zunächst an einige Eigenschaften des klassischen Zustandsintegrals erinnern.

2. Über das Zustandsintegral in der klassischen Theorie. Bekanntlich ist klassisch die freie Energie:

$$F = -kT \log S, \tag{1}$$

worin S das Zustandsintegral

$$S = \int \dots \int f(E)\, dp \dots dq \dots \tag{2}$$

---

[1]) L. Landau, l. c. S. 636.

[2]) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 658, 1927; **123**, 292, 1929; R. Peierls, Leipziger Vorträge 1930, S. 75.

erstreckt über den Phasenraum, und $f(E)$ die Boltzmannsche Funktion

$$f(E) = e^{-\frac{E}{kT}} \tag{3}$$

ist. Insbesondere ändert sich f nur dann merklich, wenn die Energie E sich um Beträge der Größenordnung kT ändert. Hieraus entnimmt man sofort eine wichtige Tatsache:

Besteht die Energiefunktion aus zwei Teilen:

$$E = U + V,$$

wovon V für die in Betracht kommenden Teile des Phasenraumes klein gegen kT ist, so kann man $f(U + V)$ nach Taylor entwickeln und erhält entsprechend:

$$F = F_0 (1 + A_1 + A_2 + \cdots),$$

wobei in der Klammer jedes Glied relativ zum vorhergehenden höchstens die Ordnung V/kT hat.

Insbesondere folgt hieraus für den Fall, daß man *zwei* kleine Störungen in der Energie hinzufügt:

$$E = U + V + W,$$

daß die ersten wirklich auftretenden Korrektionsglieder in der freien Energie sich additiv aus den Beiträgen von U und V einzeln zusammensetzen. Für die höheren Glieder der Entwicklung trifft dies natürlich nicht mehr zu, aber man trifft auch dort nur Glieder vom Typus

$$V^m W^n/(kT)^{m+n}$$

an. Insbesondere spielt hier also der Fall, wo V und W von der gleichen Größenordnung werden, keine augezeichnete Rolle.

In der klassischen Theorie wird man daher eine Möglichkeit, wie wir sie im vorigen Abschnitt als denkbar erkannten, sofort ausschließen können. Würde nämlich eine derartige Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke vorliegen, die bei schwächerwerdenden Stößen (wachsender freier Weglänge) zu immer kleineren Feldstärken rückt, so müßte in der Entwicklung der freien Energie unbedingt ein Glied mit dem Verhältnis der beiden Störungsenergien auftreten.

Wir bemerken noch eine weitere bequeme Eigenschaft des Ausdrucks (2): Besteht die Energie wiederum aus zwei Teilen, über deren Größenordnung wir jedoch jetzt nichts voraussagen wollen, so zerfällt offenbar f in ein Produkt. Im allgemeinen folgt hieraus jedoch noch nicht, daß S in ein Produkt zerfällt. Das ist vielmehr nur dann der Fall, wenn die beiden Bestandteile statistisch unabhängig sind, d. h. wenn der Mittelwert jeder

Funktion von V bei festgehaltenem U, d. h. gemittelt über die Fläche $U = \text{const}$, denselben Wert hat, wie der Mittelwert über den ganzen Phasenraum. Das gilt z. B., wenn U nur von den Koordinaten, V nur von den Impulsen abhängt. In diesem Fall kann man das Integral in mehrere Integrale geringerer Dimensionszahl zerlegen und die Berechnung erheblich vereinfachen.

Im folgenden wollen wir zeigen, daß zu diesen bekannten Sätzen der klassischen Statistik Analoga in der Quantenmechanik existieren, mit deren Hilfe wir in der Lage sein werden, das im ersten Abschnitt gestellte Programm zu erfüllen.

Bei der Ableitung dieser Sätze für die Quantentheorie stößt man jedoch auf eine Reihe von Schwierigkeiten, die folgende Ursachen haben: 1. hat die quantenmechanische Nichtvertauschbarkeit der verschiedenen Bestandteile des Energieoperators zur Folge, daß man nicht so einfach wie in der klassischen Theorie operieren kann; 2. handelt es sich in der Quantenmechanik nicht um die Verteilungsfunktion (3), sondern — im Fall von Elektronen — um die Fermische Verteilungsfunktion, was eine Reihe von mathematischen Komplikationen zur Folge hat; 3. ist in unserem Fall eines magnetischen Feldes als Störung keine Zerlegung des Energieoperators in einen von H unabhängigen und einen als kleine Störung behandelbaren Anteil möglich.

Diese drei Schwierigkeiten machen drei verschiedene Kunstgriffe erforderlich, die wir im Interesse der Übersichtlichkeit getrennt einführen wollen. Wir behandeln daher zunächst den Fall, wo das Elektronengas noch nicht entartet ist [d. h. wo man mit der Funktion (3) operieren darf] und denken noch nicht an die speziellen Eigenschaften unseres magnetischen Problems.

3. Über die Auswertung der Zustandssumme für Boltzmannstatistik. In der Quantenmechanik ist bekanntlich das Integral (2) durch eine Summe zu ersetzen, die man in der folgenden Form schreiben kann[1]):

$$S = \sum_m \left(e^{-\frac{E}{kT}}\right)_{mm}. \tag{4}$$

Hierin ist unter E der Operator der Energie zu verstehen. Der Operator $e^{-\frac{E}{kT}}$ wird hieraus durch die Potenzreihenentwicklung definiert. $\left(e^{-\frac{E}{kT}}\right)_{mm}$ bedeutet das Diagonalelement dieses Operators bezüglich eines beliebig gewählten Matrizenschemas. Die Rechtfertigung für den Ansatz (4) ergibt

[1]) J. v. Neumann, Göttinger Nachr. 1927, S. 273.

sich daraus, daß die Summe der Diagonalelemente einer Matrix invariant gegen Berührungstransformationen

$$A \to T^{-1} A\, T$$

ist, und daß man durch eine geeignete derartige Transformation erreichen kann, daß E Diagonalform annimmt, so daß (4) speziell die Form annimmt:

$$S = \sum_i e^{-\frac{Ei}{kT}}, \tag{4a}$$

worin über alle Eigenwerte der Energie mit der zugehörigen Vielfachheit zu summieren (bzw. zu integrieren) ist. (4a) ist aber die gewöhnliche Form der Zustandssumme.

Die Energie soll nun wieder aus zwei Teilen bestehen:

$$E = U + V, \tag{5}$$

wobei die Eigenwerte von U bekannt sind und V als klein behandelt werden kann. Dann ist zunächst der trivialste Fall der, daß für die Berechnung der Eigenwerte von E aus denen von U die quantenmechanische Störungsrechnung zulässig ist. Das ist bekanntlich der Fall, wenn die Matrixelemente von V (bezüglich der Eigenfunktionen von U) kleiner sind als die Differenzen der zugehörigen Eigenwerte von U. In diesem Falle werden bekanntlich die Eigenwerte von E:

$$E_i = U_i + V_{ii} + \sum_k{}' \frac{|V_{ik}|^2}{U_i - U_k} + \cdots \tag{6}$$

Der Strich am Summenzeichen bedeutet, daß $k = i$ fortzulassen ist. Die Eigenwerte von U sind der Einfachheit halber als einfach vorausgesetzt. Für die Resultate spielt dies jedoch keine Rolle.

Aus (6) ergibt sich die Zustandssumme in der Form (4a) bis zur zweiten Näherung:

$$S = \sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}} \left[1 - \frac{V_{ii}}{kT} + \frac{1}{2}\frac{(V_{ii})^2}{(kT)^2} + \frac{1}{kT}\sum_k{}' \frac{|V_{ik}|^2}{U_i - U_k} + \cdots\right]$$

$$= \sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}} \left[1 - \frac{V_{ii}}{kT} + \frac{1}{2}\frac{(V_{ii})^2}{(kT)^2} - \frac{1}{kT}\sum_{U_k > U_i} |V_{ik}|^2 \frac{1 - e^{\frac{U_i - U_k}{kT}}}{U_k - U_i} + \cdots\right]. \tag{7}$$

Formel (7) zeigt nun, daß die Störung, die das Hinzufügen von V in der Zustandssumme hervorruft, höchstens von der Größenordnung V/kT ist. Denn die Funktion

$$\frac{1 - e^{-\frac{x}{kT}}}{x}$$

ist für alle Werte von $x > 0$ positiv und immer kleiner als $1/kT$, so daß das vierte Glied in der Klammer kleiner wird als

$$\frac{1}{(kT)^2}\sum_k |V_{ik}|^2 = \frac{(V^2)_{ii}}{(kT)^2},$$

d. h. relativ zum zweiten von der Ordnung V/kT.

Wir vermuten daher, daß die Formel (7) weiter reicht als die Voraussetzungen, unter denen sie abgeleitet wurde; daß sie insbesondere immer dann richtig sein wird, wenn

$$V \ll kT, \tag{8}$$

obwohl die Formel (6) für die Energiewerte dann im allgemeinen keineswegs mehr richtig ist.

Um dies zu verifizieren, geht man am besten so vor, daß man die Potenzreihe für den Ausdruck (4) betrachtet:

$$\left(e^{-\frac{E}{kT}}\right)_{ii} = \sum_\mu \frac{(-1)^\mu}{\mu!}\left(\frac{1}{kT}\right)^\mu [(U+V)^\mu]_{ii}. \tag{9}$$

In dem Ausdruck $(U+V)^\mu$ haben wir zu beachten, daß U und V nicht vertauschbar sind. Speziell in dem Matrixschema, in dem U diagonal ist, wird

$$[(U+V)^\mu]_{ii} = U_i^\mu + \sum_\alpha U_i^\alpha V_{ii} U_i^{\mu-\alpha-1} + \sum_{\alpha,\beta} U_i^\alpha V_{ik} U_k^\beta V_{ki} U_i^{\mu-\alpha-\beta-2} + \cdots \tag{10}$$

Es folgen Glieder, die höhere Potenzen von V enthalten. Der Ausdruck (10) ist nun durch $\mu!$ zu dividieren und über μ zu summieren.

Wann ist es nun hierbei erlaubt, die Reihenfolge der Summation zu ändern, und zuerst alle von V unabhängigen Glieder zu summieren, dann die in V linearen usw.? Hierzu ist erforderlich, daß alle auftretenden Summen gleichmäßig konvergieren. Insbesondere muß also erstens die Summe (9) — bei festem i — konvergieren, zweitens muß diejenige Teilsumme, die nur eine bestimmte Potenz von V enthält, gleichmäßig konvergieren, und schließlich soll die Summe aller dieser Teilsummen endlich sein.

Die beiden ersten Bedingungen sind allgemein erfüllt[1]) und folgen aus der guten Konvergenz der Potenzreihe für die Exponentialfunktion. Wir kommen somit zu dem Schluß: Die Abänderung der Reihenfolge bei der Summation (9) ist erlaubt, wenn das so entstehende Resultat konvergiert.

Dann können wir die Zustandssumme in der folgenden Form schreiben:

$$S = \sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}} \{1 + A_i V_{ii} + \sum_k B_{ik}|V_{ik}|^2 + \sum_{kl} C_{ikl} V_{ik} V_{kl} V_{li} + \cdots\}, \tag{11}$$

wobei die Koeffizienten $A, B, C, \ldots$ durch Summation der in (10) auftretenden Glieder zu bestimmen sind. Diese Summation explizit auszuführen, kann man sich jedoch sparen, wenn man bemerkt, daß (11) um so besser konvergiert, je kleiner V ist. Der Ausdruck (11) konvergiert daher sicher dann, wenn V so klein ist, daß die Störungsrechnung erlaubt ist. In diesem Fall müssen also (7) und (11) identisch werden. Da aber die Koeffizienten $A, B, C, \ldots$ von V unabhängig sind, so ist (11) überhaupt mit (7) identisch.

---

[1]) Sofern der Operator V gewissen sehr allgemeinen Anforderungen genügt.

(7) ist also immer dann richtig, wenn die darin auftretende Reihe konvergiert. Das ist sicher der Fall, wenn (8) gilt. In vielen Fällen reicht die Konvergenz jedoch noch weit über die Grenze (8) hinaus.

Dieses Resultat ist völlig analog zu dem ersten im vorigen Abschnitt erwähnten Satz der klassischen Statistik. Auch zu dem zweiten Satz läßt sich ein Analogon finden, allerdings nur unter starker Einschränkung seiner Allgemeinheit.

Wir betrachten wieder eine Energie, die aus zwei Summanden U und V besteht, von denen keiner klein ist. U und V sollen statistisch unabhängig sein, d. h. die Diagonalelemente einer beliebigen Funktion von V bezogen auf die Eigenfunktionen von U sollen sämtlich gleich sein.

Das ist immer dann der Fall, wenn U eine Funktion einer Variablen u, V Funktion einer anderen v ist, und der Ausdruck:

$$\delta = uv - vu$$

ein (notwendig rein imaginäres) Multiplum der Einheitsmatrix ist. Z. B. gilt das, wenn U eine Funktion der Impulse, V eine Funktion der Koordinaten ist.

Dann ist nämlich die Transformationsfunktion, die die auf u bezogene Matrix von V diagonal macht, von der Form

$$e^{\frac{uv}{\delta}}.$$

Folglich wird das Diagonalelement

$$V_{uu} = \sum_v e^{-\frac{uv}{\delta}} V(v)\, e^{\frac{uv}{\delta}} = \sum_v V(v), \tag{12}$$

wobei über alle Eigenwerte von v zu summieren bzw. zu integrieren ist. Das Resultat ist in der Tat unabhängig von u.

Die Eigenschaft der statistischen Unabhängigkeit hat jedoch im Gegensatz zur klassischen Theorie im allgemeinen noch nicht zur Folge, daß die Zustandssumme in ein Produkt zerfällt. Vielmehr wird der folgende Ausdruck ein Produkt:

$$S' = \sum_i \left(e^{-\frac{U}{kT}} e^{-\frac{V}{kT}} \right)_{ii}. \tag{13}$$

Betrachten wir diese Summe nämlich in dem Schema, wo U diagonal ist, so wird sie:

$$S' = \sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}} \left(e^{-\frac{V}{kT}} \right)_{ii}.$$

Der zweite Faktor ist aber nach Voraussetzung unabhängig von i und kann daher vor die Summe gezogen werden; unter Benutzung von (12) bekommen wir schließlich:

$$S' = \Big(\sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}}\Big)\Big(\sum_j e^{-\frac{V_j}{kT}}\Big), \tag{14}$$

worin i alle Eigenwerte von U, j alle die von V durchläuft.

Für nicht vertauschbare Größen U, V ist jedoch (13) *nicht* mit (4) identisch, weil die Formel

$$e^a e^b = e^{a+b} \tag{15}$$

für nicht vertauschbare Größen nicht gilt. Unter gewissen Umständen kann jedoch der Unterschied zwischen S und S' klein werden, wenn nämlich U und V fast vertauschbar sind. Was hierunter zu verstehen ist, werden wir später präzisieren, vorläufig bemerken wir, daß U und V sicher dann als fast vertauschbar behandelt werden können, wenn

$$\frac{\varepsilon}{(kT)^2} \ll 1 \tag{16}$$

gilt, mit der Bezeichnung

$$\varepsilon = [U, V] \equiv UV - VU. \tag{17}$$

Es entsteht also die Aufgabe, die Differenz $S - S'$ für kleine ε zu berechnen. Wir gehen bis zu den Gliedern mit ε^2 und müssen dann in derselben Näherung noch Ausdrücke berücksichtigen, die linear in

$$\alpha = [U, \varepsilon] = U\varepsilon - \varepsilon U, \quad \beta = [V, \varepsilon] = V\varepsilon - \varepsilon V \tag{18}$$

sind.

Nach (4) ist

$$S = \sum \frac{1}{\mu!}\Big(-\frac{1}{kT}\Big)^\mu (U+V)^\mu \equiv \sum \frac{1}{\mu!}\Big(-\frac{1}{kT}\Big)^\mu f_\mu . \tag{19}$$

Wir betrachten nun den Ausdruck f_μ und versuchen, in ihm die Faktoren so umzugruppieren, daß jeweils U vor V steht. In

$$f_\mu = (U+V)^\mu = U(U+V)^{\mu-1} + V(U+V)^{\mu-1}$$

ist das erste Glied schon „besser" als das zweite, in dem V ganz links steht. Wir fangen damit an, daß wir im zweiten Glied V über die anderen Faktoren $(U+V)$ hinwegschieben. Dabei kommt jedesmal an Stelle eines solchen Faktors das „Vertauschungsglied" ε:

$$f_\mu = U(U+V)^{\mu-1} + (U+V)^{\mu-1}V + \varphi_{\mu-2}, \tag{20}$$

wo

$$\varphi_{\mu-2} = \sum_\varrho (U+V)^\varrho \varepsilon (U+V)^{\mu-2-\varrho}. \tag{21}$$

Mit den beiden ersten Gliedern von (20) wiederholen wir nun dieselbe Operation und erhalten schließlich:

$$f_\mu = \sum_\nu \binom{\mu}{\nu} U^\nu V^{\mu-\nu} + \sum_\lambda \sum_\nu \binom{\lambda}{\nu} U^\nu \varphi_{\mu-\lambda-2} V^{\lambda-\nu}. \tag{22}$$

In (21) bringen wir noch ε nach links, wobei noch die Ausdrücke (18) auftreten, die jedoch schon klein von zweiter Ordnung sind. In der angegebenen Näherung wird daher:

$$\varphi_k = \sum_\varrho \varepsilon (U+V)^k + \sum_\varrho (\alpha+\beta)\,\varrho\,(U+V)^{k-1} = (k+1)\,\varepsilon\,(U+V)^k + \binom{k+1}{2}(\alpha+\beta)\,(U+V)^{k-1}.$$

Auf den hierin auftretenden Ausdruck $(U+V)^k$ wenden wir nun noch einmal die Formel (22) an, wobei wir jedoch die φ_k durch ihre erste Näherung ersetzen können. Außerdem beachten wir, daß man in allen mit ε^2, α oder β multiplizierten Gliedern die Reihenfolge von U und V beliebig verändern darf:

$$\varphi_k = \varepsilon\,(k+1)\sum\binom{k}{\varrho} U^\varrho\, V^{k-\varrho} + \binom{k+1}{2}(\alpha+\beta)\,(U+V)^{k-1} + \varepsilon^2\,(k+1)\binom{k}{2}(U+V)^{k-2}.$$

Gehen wir hiermit zu (22) zurück, so kommt:

$$f_u = \sum\binom{\mu}{\nu} U^\nu\, V^{\mu-\nu} + \sum\binom{\lambda}{\nu} U^\nu\,\varepsilon\,(\mu-\lambda-1)\binom{\mu-\lambda-2}{\varrho} U^\varrho\, V^{\mu-\lambda-\varrho-2}\, V^{\lambda-\nu} + (\alpha+\beta)\,(U+V)^{\mu-3}\sum_\lambda\binom{\mu-\lambda-1}{2} + \varepsilon^2(U+V)^{\mu-}\sum_\lambda(\mu-\lambda-1)\cdot\binom{\mu-\lambda-2}{2}.$$

Im zweiten Glied müssen wir ε, um es ganz nach links zu bringen, noch über ν Faktoren U hinwegschieben, so daß wir noch ein Zusatzglied mit $\nu\alpha$ bekommen:

$$(U+V)^\mu - \sum_\nu\binom{\mu}{\nu} U^\nu\, V^{\mu-\nu} = \varepsilon\cdot\sum\binom{\mu}{2}\cdot\binom{\mu-2}{k} U^k\, V^{\mu-k-2} + 3\,\varepsilon^2\binom{\mu}{4}(U+V)^{\mu-4} + (2\alpha+\beta)\binom{\mu}{3}(U+V)^{\mu-3}. \quad (23)$$

Multiplizieren wir (23) mit $\frac{1}{\mu!}\left(-\frac{1}{kT}\right)^\mu$ und summieren über μ, so kommt:

$$e^{-\frac{U+V}{kT}} - e^{-\frac{U}{kT}} e^{-\frac{V}{kT}} = \frac{\varepsilon}{2(kT)^2} e^{-\frac{U}{kT}} e^{-\frac{V}{kT}} + \frac{\varepsilon^2}{8(kT)^4} e^{-\frac{U+V}{kT}} - \frac{(2\alpha+\beta)}{6(kT)^3} e^{-\frac{U+V}{kT}}$$

oder

$$e^{-\frac{U+V}{kT}} - e^{-\frac{U}{kT}} e^{-\frac{V}{kT}} = \frac{\varepsilon}{2(kT)^2} e^{-\frac{U+V}{kT}} - \frac{\varepsilon^2}{8(kT)^4} e^{-\frac{U+V}{kT}} - \frac{2\alpha+\beta}{(kT)^3} e^{-\frac{U+V}{kT}}.$$

Um die Symmetrie in U und V deutlicher zu machen, bilden wir aus dieser Gleichung und der durch Vertauschen von U und V entstehenden das Mittel:

$$e^{-\frac{U+V}{kT}} - \frac{1}{2} e^{-\frac{U}{kT}} e^{-\frac{V}{kT}} - \frac{1}{2} e^{-\frac{V}{kT}} e^{-\frac{U}{kT}} = \left[-\frac{\varepsilon^2}{8(kT)^4} - \frac{\alpha-\beta}{12(kT)^3}\right] e^{-\frac{U+V}{kT}}. \quad (24)$$

Die Diagonalsumme des Ausdrucks (24) ergibt gerade die Differenz zwischen der zu berechnenden Zustandssumme und dem leichter zu behandelnden Ausdruck (14).

(24) ist im allgemeinen ebenfalls ohne Schwierigkeiten auswertbar, da in den darin vorkommenden Faktoren U und V als vertauschbar be-

handelt werden können[1]). Man sieht, daß (24) dann eine kleine Korrektur ist, wenn der Ausdruck (16) klein ist, ferner sieht man auch leicht, daß die Reihe, deren erstes Glied (24) ist, konvergiert, wenn (16) erfüllt ist.

Die Analogie zu dem erwähnten klassischen Theorem besteht also hier in folgendem: Wenn U und V statistisch unabhängig sind, und außerdem im Sinne von (16) fast vertauschbar, so beherrscht man die Zustandssumme schon, wenn man die Eigenwerte von U und V einzeln kennt.

4. Fermistatistik. Wie sind nun die Betrachtungen des vorigen Paragraphen zu modifizieren, wenn die Teilchendichte so groß wird, daß man die Fermische Funktion an Stelle der Boltzmannschen zu setzen, d. h. an Stelle von (1) und (4) die Gleichungen zu benutzen hat[2]):

$$F = N E_0 + \sum_i [f(E)]_{ii}, \quad f(E) = -kT \log\left(1 + e^{\frac{E_0 - E}{kT}}\right) \tag{25}$$

und

$$0 = \frac{\partial F}{\partial E_0} = N - \sum_i \left(\frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_0}{kT}}}\right)_{ii}. \tag{26}$$

Hierbei erhebt sich zunächst die Frage nach der Definition der Matrix $f(E)$. Sie soll in dem speziellen Matrixsystem, in dem E diagonal ist, die Form haben:

$$[f(E)]_{ii} = f(E_i). \tag{25a}$$

Dieser Ausdruck läßt sich jedoch auf ein beliebiges anderes Matrixschema nicht durch Potenzreihenentwicklung von f verallgemeinern, weil f in dem uns interessierenden Gebiet gar nicht in eine Potenzreihe entwickelbar ist. Dagegen läßt sich f in ein überall konvergentes Fourierintegral zerlegen:

$$f(E) = \int a(\lambda)\, e^{i\lambda E} d\lambda. \tag{27}$$

Da die Funktion f und ihre Ableitungen nur dann merklich variieren, wenn sich E um kT ändert, so werden in (27) nur diejenigen $a(\lambda)$ eine Rolle spielen, für die ungefähr

$$\lambda \lesssim \frac{1}{kT} \tag{28}$$

ist.

---

[1]) Die hier angegebene Methode wurde unabhängig auch von E. Wigner, Phys. Rev. **40**, 749, 1932 für den Fall $U = E_{\text{kin.}}$, $V = E_{\text{pot.}}$ und mit einem etwas anderen Berechnungsverfahren angegeben.

[2]) Vgl. W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927. Die Rechnungen für den Fall der Bosestatistik, die wir in den Anwendungen nicht benötigen werden, sind so analog, daß wir sie wohl nicht explizit anzugeben brauchen.

Wie steht es nun mit den beiden Sätzen des vorigen Abschnitts in diesem Fall? Durch „naive" Anwendung der Störungsrechnung erhält man hier die zu (7) analoge Formel:

$$\sum_i [f(E)]_{ii} = \sum_i f(U_i) + \sum_i V_{ii} f'(U_i)$$
$$+ \sum \frac{V_{ii}^2}{2} f''(U_i) + \frac{1}{2} \sum |V_{ik}|^2 \frac{f'(U_i) - f'(U_k)}{U_i - U_k} + \cdots \qquad (29)$$

Genau wie in (7) machen hier die Korrektionsglieder sicher wenig aus, wenn die Bedingung (8) erfüllt ist. (29) konvergiert sogar im allgemeinen noch erheblich besser. Um nun die Anwendbarkeit von (29) zu rechtfertigen, wenn das Störungsverfahren für die Eigenwerte unzulässig wird, müssen wir in zwei Schritten vorgehen: Erstens müssen wir zeigen, daß die für jedes Glied von (27) einzeln aus der Störungsrechnung erhaltene Reihe

$$\sum_k (e^{i\lambda E})_{kk} = \sum_k e^{i\lambda U_k} + \sum_k V_{kk}\, i\lambda e^{i\lambda U_k}$$
$$+ \sum_k (-\lambda)^2 \frac{V_{kk}^2}{2} e^{i\lambda U_k} + \frac{i\lambda}{2} \sum_{k,l}{}' |V_{kl}|^2 e^{i\lambda U_k} \frac{1 - e^{i\lambda (U_l - U_k)}}{U_k - U_l} + \cdots \qquad (30)$$

konvergiert, und zweitens, daß man sie gliedweise über λ integrieren darf. Die Gültigkeitsgrenze von (30) könnte man durch dieselbe Rechnung beweisen wie (7), denn (7) und (30) unterscheiden sich nur dadurch, daß der Exponent im einen Fall reell, im anderen imaginär ist.

Man kann sich aber hier durch einen Kunstgriff jede Rechnung ersparen, indem man bemerkt, daß der Operator

$$e^{i\lambda E}$$

gerade die Eigenschaft hat, die Wellenfunktion zur Zeit t in die zur Zeit $t + \frac{1}{\hbar}\lambda \left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right)$ überzuführen[1]). Ein bestimmtes Diagonalelement liefert also die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen, das sich zur Zeit t in einem bestimmten Zustand bezüglich U befand, zur Zeit $t + \frac{1}{\hbar}\lambda$ noch in demselben Zustand ist.

Die Anwendbarkeit der Entwicklung nach V auf diesen Ausdruck bedeutet also hier, daß es zulässig ist, das zeitabhängige Störungsverfahren[2]) anzuwenden, um diese Wahrscheinlichkeit zu berechnen.

---

[1]) Dies wurde in diesem Zusammenhang zuerst von F. Bloch, ZS. f. Phys. **74**, 295, 1932 bemerkt.

[2]) Vgl. z. B. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 661, 1926.

Das ist aber offenbar dann der Fall, wenn die Zeit $\frac{1}{\hbar}\lambda$ kleiner ist als die mittlere Lebensdauer τ eines bezüglich U stationären Zustandes unter der Wirkung der Störung V. (Diese Lebensdauer ist in erster Näherung wirklich proportional zu $|1/V|^2$). Wegen (28) besagt dies, daß

$$\hbar \frac{1}{\tau} \ll kT \tag{31}$$

sein soll. Dann konvergiert also die Reihe (30). Damit (29) erlaubt ist, ist also erstens notwendig, daß die Reihe (29) selbst konvergiert, und zweitens, daß (31) gilt. Die erste Bedingung ist jedoch gewöhnlich schwächer als die zweite, so daß man sich darauf beschränken kann, die Gültigkeit von (31) zu fordern[1]).

Auch hier besteht also, wie wir sehen, völlige Analogie mit dem ersten klassischen Satz.

Für den zweiten Satz — wenn wir es also mit zwei statistisch unabhängigen, fast vertauschbaren Summanden der Energie zu tun haben — überlegen wir uns zunächst, auf welche Form wir die Zustandssumme bringen müssen, um sie auf die Eigenwerte von U und V allein zurückführen zu können. Offenbar gilt in Analogie zu (14):

$$\sum_k (e^{i\lambda U} e^{i\lambda V})_{kk} = \sum_k e^{i\lambda U_k} \sum_l e^{i\lambda V_l}. \tag{32}$$

Diese Gleichung multiplizieren wir mit $a(\lambda)$ und integrieren. Hierbei entsteht auf der linken Seite das Diagonalelement einer Funktion, die wir mit $\hat{f}$ bezeichnen wollen; rechts kommt:

$$\sum_k [\hat{f}(U, V)]_{kk} = \sum_{k,l} f(U_k + V_l). \tag{33}$$

Das ist aber der Ausdruck, den wir haben wollen. Es bleibt also nur noch übrig, den Unterschied zwischen f und $\hat{f}$ zu berechnen. Durch Multiplikation von (23) mit geeigneten Koeffizienten und Addition erhält man leicht:

$$e^{i\lambda(U+V)} - \frac{1}{2} e^{i\lambda U} e^{i\lambda V} - \frac{1}{2} e^{i\lambda V} e^{i\lambda U} = \left[-\frac{\lambda^4}{8}\varepsilon^2 - i\frac{(\alpha-\beta)\lambda^3}{12} \right] e^{i\lambda(U+V)}. \tag{34}$$

Durch Multiplikation von (34) mit $a(\lambda)$ und Integration über λ:

$$f(U+V) - \frac{1}{2}\hat{f}(U, V) - \frac{1}{2}\hat{f}(V, U) = -\frac{\varepsilon^2}{8} f^{\mathrm{IV}}(U+V) + \frac{\alpha-\beta}{12} f^{\mathrm{III}}(U+V). \tag{35}$$

---

[1]) Man könnte die gleiche Überlegung natürlich auch im Fall der Boltzmannstatistik durchführen, da auch die Boltzmannfunktion nach Fourier entwickelbar ist; dort ist aber (31) im allgemeinen nicht schwächer als (8), so daß man auf diese Weise nichts Neues erhält.

Für die Berechtigung von (35) ist wieder zu beachten, daß erstens (35) selbst klein sein muß, und außerdem (34) erlaubt sein muß, was z. B. sicher der Fall ist, wenn der Ausdruck (16) klein ist. Es wird sich zeigen, daß dies keine überflüssige Vorsicht ist.

5. Diamagnetismus freier Elektronen. Nach diesen allgemeinen Bemerkungen ist es nun sehr leicht, das in der Einleitung aufgestellte Programm für den Fall freier Elektronen durchzuführen.

Das Nächstliegende wäre natürlich, die Terme der Schrödingergleichung, die das Magnetfeld enthalten, als kleine Störung zu behandeln. Das liefe darauf hinaus, in der Energie

$$E = \frac{1}{2m}\left(\mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 = \frac{1}{2m}\mathfrak{p}^2 - \frac{e}{mc}(\mathfrak{p}\,\mathfrak{A}) + \frac{e^2}{2mc^2}\mathfrak{A}^2 \tag{36}$$

das Vektorpotential bei Festhaltung der Impulse (d. h. adiabatisch) auszuschalten. Dem entspricht jedoch keine kleine, sondern eine sehr große Änderung des Zustandes, denn in einem Gebiet von der Größenordnung L ändert sich das Vektorpotential um $\frac{1}{2}LH$. Da L von der Größenordnung makroskopischer Dimensionen zu nehmen ist — im Gegensatz zu der analogen Rechnung für ein Atom —, so ist ein solcher Ausdruck auch bei schwachem Magnetfeld praktisch niemals eine kleine Störung. Der physikalische Grund hierfür ist, daß der Impuls im Magnetfeld keine sinnvolle Größe ist. Man zerlegt hier die Energie in zwei sehr große Bestandteile entgegengesetzten Vorzeichens, die beide einzeln keine physikalische Bedeutung haben. Die Zerlegung (36) hängt von der speziellen Wahl des Vektorpotentials ab.

Einen vernünftigen, d. h. von der Wahl des Vektorpotentials unabhängigen Sinn hat vielmehr im Magnetfeld die Größe

$$\bar{\mathfrak{p}} \equiv m\mathfrak{v} = \mathfrak{p} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}, \tag{37}$$

die auch klassisch die geeignete Variable zur Behandlung eines solchen Problems darstellt. Als Funktion von $\bar{\mathfrak{p}}$ ist aber die Energie überhaupt von H unabhängig; gerade hierauf beruht es ja, daß ein Elektronengas klassisch keinen Diamagnetismus zeigt. Der Einfluß des Feldes macht sich vielmehr nur darin bemerkbar, daß die einzelnen Komponenten von $\bar{\mathfrak{p}}$ nicht miteinander vertauschbar sind. Vielmehr gilt, wenn H die z-Richtung hat:

$$\begin{aligned}[\bar{p}_x, \bar{p}_y] &= i\frac{e\hbar}{c}H,\\ [\bar{p}_x, \bar{p}_z] &= [\bar{p}_y, \bar{p}_z] = 0,\end{aligned} \tag{38}$$

wie man leicht mit Hilfe der Vertauschungsrelationen für Koordinaten und Impulse nachweist.

Die Energie wird hier:

$$E = \frac{1}{2m}(\overline{p}_x^2 + \overline{p}_y^2 + \overline{p}_z^2) = U + V + W, \tag{39}$$

wobei der letzte Summand mit den beiden ersten vertauschbar ist, und daher als gewöhnliche Variable aufgefaßt werden kann. Die beiden ersten Summanden erfüllen jedoch die Voraussetzungen unseres zweiten Satzes: Sie sind — als Funktionen von zwei Variablen mit konstantem „Klammersymbol" (38) — statistisch unabhängig, und außerdem, jedenfalls bei kleinem H, fast vertauschbar. An Stelle der in (25) auftretenden Funktion $f(E)$ können wir also nach (35) schreiben:

$$f(U+V+W) = \frac{1}{2}[\hat{f}(U,V,W) + \hat{f}(V,U,W)]$$
$$-\frac{\varepsilon^2}{8} f^{\mathrm{IV}}(U+V+W) + \frac{\alpha-\beta}{12} f^{\mathrm{III}}(U+V+W). \tag{40}$$

In nullter Näherung haben wir also die Diagonalsumme des Ausdrucks $\hat{f}$ zu berechnen, d. h. wir haben in der Summe (25) so zu verfahren, als ob U, V, W vertauschbar wären. Das Resultat ist mithin die freie Energie für $H = 0$.

Die Änderung der freien Energie infolge des Feldes wird also bedingt: erstens durch die Diagonalsumme der Korrektionsterme in (40), und zweitens durch die von entsprechenden Termen in (26) herrührende Änderung von E_0. Man kann jedoch allgemein zeigen, daß der letztere Beitrag nur in höherer Näherung eine Rolle spielt [da die Änderung von E_0 selbst proportional zu H^2 sein muß, und da wegen (26) $\partial F/\partial E_0$ verschwindet].

Die gesamte Änderung der freien Energie durch das Magnetfeld wird also gleich der Diagonalsumme von:

$$\left\{-\frac{\varepsilon^2}{8} f^{\mathrm{IV}} + \frac{\alpha-\beta}{12} f^{\mathrm{III}}\right\}, \tag{41}$$

wobei U, V, W, solange sie als Argumente der Funktion f vorkommen, als vertauschbar behandelt werden können. Wegen (38) wird nun bis auf Glieder höherer Ordnung in H:

$$\varepsilon^2 = -\frac{4}{m^2}(\mu H)^2 \overline{p}_x^2 \overline{p}_y^2; \quad \alpha - \beta = -\frac{4}{m}(\mu H)^2 (\overline{p}_x^2 + \overline{p}_y^2),$$

worin

$$\mu = \frac{e\hbar}{2mc}$$

das Bohrsche Magneton bezeichnet. (40) wird also:

$$4(\mu H)^2 \left| \frac{1}{8m^2} \overline{p}_x^2 \overline{p}_y^2 \frac{d^4 f}{dE^4} + \frac{1}{12m} (\overline{p}_x^2 + \overline{p}_y^2) \frac{d^3 f}{dE^3} \right|.$$

Hiervon ist also die Diagonalsumme bei Vernachlässigung der Nichtvertauschbarkeit zu berechnen, d. h. man soll diesen Ausdruck als Funktion der drei *Zahlen* $\overline{p}_x$, $\overline{p}_y$, $\overline{p}_z$ auffassen und über diese integrieren. Dabei ist es zweckmäßig, den Ausdruck noch so umzuformen, daß man Glieder, die sich als Ableitungen nach $\overline{p}$ schreiben lassen, fortläßt, da alle Ableitungen von f im Unendlichen exponentiell verschwinden. Berücksichtigen wir, daß z. B.

$$\frac{\overline{p}_x}{m} \frac{d}{dE} = \frac{\partial}{\partial p_x},$$

so bleibt nach leichter Umformung:

$$-\tfrac{1}{6} (\mu H)^2 \cdot f''.$$

Die freie Energie wird also

$$F = F_0 - \frac{1}{6} (\mu H)^2 \frac{d^2}{dE_0^2} \left[\sum_i f_{ii} \right] \tag{42}$$

in Übereinstimmung mit dem Resultat von Landau (l. c.)[1]).

Unter welchen Umständen ist die Formel (42) anwendbar, d. h. bis zu welchen Feldstärken ist die Suszeptibilität unabhängig von H? (42) ist der Anfang einer Reihe, von der man leicht zeigen kann, daß das Verhältnis zweier aufeinanderfolgender Glieder von derselben Größenordnung ist, wie das Verhältnis des ersten Gliedes zum „nullten". Für den uns interessierenden Fall eines entarteten Fermigases ($E_0 \gg kT$) ist dieses Verhältnis aber

$$\left(\frac{\mu H}{E_0}\right)^2.$$

Man würde also bei oberflächlicher Betrachtung erwarten, daß erst für $\mu H \sim E_0$ eine merkliche Veränderung der Suszeptibilität auftritt. In Wirklichkeit haben wir aber zu beachten, daß unsere Rechnungen auf der ausdrücklichen Voraussetzung aufgebaut waren, daß Gleichung (34) anwendbar ist. In unserem Spezialfall wird (34) bis auf Glieder, deren Diagonalsumme verschwindet:

$$\frac{\lambda^2}{3} (\mu H)^2 e^{i\lambda E}.$$

---

[1]) Bei Landau bedeutet der Buchstabe μ das doppelte Magneton.

Mit Rücksicht auf (28) bemerken wir, daß dies nur dann immer klein ist, wenn

$$\mu H \ll kT. \tag{43}$$

Die Grenze, bis zu der unsere Methode anwendbar ist, wird also schon durch (43) gegeben, obwohl unsere Entwicklung von F nach Potenzen von H noch viel weiter gut konvergiert[1]).

Andererseits sehen wir, daß das allgemeine Kriterium in unserem Falle zu stark ist. Aus (16) könnten wir nämlich die Anwendbarkeit unserer Formel nur dann folgern, wenn

$$\mu H \cdot E_0 < (kT)^2.$$

Wenn (43) nicht gilt, so versagen nicht nur unsere Beweise, sondern man erhält wirklich eine Feldabhängigkeit der Suszeptibilität. Auf die genauere Diskussion des Falles starker Felder kommen wir in einer späteren Note zurück.

6. Freie Elektronen mit Zusammenstößen. Wir nehmen nun weiter an, daß die Elektronen eine endliche freie Weglänge haben, so daß der periodische Charakter ihrer Bewegung verlorengeht.

Da wir im vorigen Abschnitt die Landausche Formel ohne Benutzung der stationären Zustände, d. h. ohne Bezugnahme auf diesen periodischen Charakter, abgeleitet haben, so werden wir erwarten, daß das Vorhandensein der Stöße qualitativ keine Änderung im diamagnetischen Verhalten hervorruft.

Wie wir im ersten Abschnitt erwähnten, liegt ja die Vermutung nahe, daß die Suszeptibilität von dem Verhältnis von Bahnradius und freier Weglänge abhängt, d. h. daß sie für Felder, die größer sind als eine gewisse kritische Feldstärke, den aus (42) folgenden Wert, für kleine Feldstärken jedoch einen anderen hat.

Diese Vermutung trifft aber nicht zu, wie wir nun sofort aus unserem ersten Satz des vierten Abschnitts folgern können, wenn wir dort für U die Energie der Elektronen — mit Berücksichtigung des Magnetfeldes — und für V die Wirkung der Zusammenstöße einsetzen. Wäre die erwähnte Vermutung nämlich richtig, so müßte die Entwickelbarkeit der freien Energie nach V um so früher aufhören, je kleiner H ist. Wir haben aber bewiesen, daß (31) ein hinreichendes Kriterium für die Entwickelbarkeit ist. Die Größe $1/\tau$ hat hier die Bedeutung einer Stoßwahrscheinlichkeit. Bei festem V und abnehmendem H geht aber diese Stoßwahrscheinlichkeit

[1]) Auch dieses Resultat ist natürlich in Übereinstimmung mit dem Landauschen.

keineswegs gegen ∞, wie man leicht aus theoretischen Überlegungen, noch leichter aber empirisch aus der Tatsache folgern kann, daß ein schwaches Magnetfeld auch nur eine schwache Änderung des elektrischen Widerstandes bedingt. Folglich ist die durch V hervorgerufene Störung auch dann noch proportional V^2, wenn die freie Weglänge bereits kleiner als der Bahnradius ist.

Die Suszeptibilität ist also unabhängig von dem Verhältnis zwischen Bahnradius und freier Weglänge. Die Anwesenheit der Stöße kann vielmehr nur eine Änderung des Wertes der Suszeptibilität und der Feldstärke, bei der die Feldstärkenabhängigkeit der letzteren beginnt, bedingen. Beide Änderungen werden erst dann von der relativen Größe 1 werden, wenn das Verhältnis (31) die Größenordnung 1 bekommt.

In realen Metallen ist dies bei hohen Temperaturen möglicherweise der Fall. Man kann dort die Größe (31) in folgender Weise abschätzen: Für freie Elektronen steht die Stoßwahrscheinlichkeit $1/\tau$ mit der elektrischen Leitfähigkeit σ in dem Zusammenhang:

$$\sigma \sim \frac{n e^2 \tau}{m},$$

wo n die Dichte der Elektronen ist. Hieraus folgt z. B. für Cu bei Zimmertemperatur $\hbar \frac{1}{\tau} \sim 2 \cdot 10^{-14}$ erg, während $kT \sim 5 \cdot 10^{-14}$ erg wird. In diesem Falle können wir also nicht mit Sicherheit behaupten, daß die Stöße nur eine vernachlässigbar kleine Änderung bedingen. Wäre der Einfluß der Stöße merklich, so sollte sich dies in einer Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität äußern, da (31) für tiefe Temperaturen, wo der Widerstand erheblich schneller als mit T abnimmt, sicher klein wird.

Vermutlich ist das jedoch nicht der Fall, da die obige Abschätzung der Stoßwahrscheinlichkeit zu ungünstig ist. Berücksichtigt man, daß die Elektronen nicht ganz frei sind, was sich darin äußert, daß ihre Masse scheinbar größer ist als die freier Elektronen, so ergibt sich aus den experimentellen Daten eine kleinere Stoßwahrscheinlichkeit.

7. Gebundene Elektronen. Ein ganz analoges Verfahren läßt sich nun zur Berechnung des Diamagnetismus von Elektronen anwenden, die sich in einem periodischen Potentialfeld befinden.

Hierbei soll, wie früher, die elektrostatische Wechselwirkung der Leitungselektronen untereinander vernachlässigt werden. Ferner wollen wir zur Vereinfachung annehmen, daß der Fall „starker Bindung" vorliegt, d. h. daß man die Eigenfunktionen der Elektronen näherungsweise aus denen des Einzelatoms zusammensetzen kann. Diese Annahme dürfte zwar einen

nicht realisierbaren Grenzfall darstellen, aber da der entgegengesetzte Grenzfall ganz freier Elektronen bekannt ist, so können wir zwischen ihnen leicht interpolieren.

Ferner schreiben wir die Formeln für den Fall eines einfach kubischen Gitters. Daß das Gitter kubisch ist, spielt dabei für die Resultate keine erhebliche Rolle; dagegen bedürfte der Fall eines nicht einfachen Gitters, d. h. eines Gitters, dessen Basis aus mehreren Atomen besteht, noch besonderer Überlegungen.

Es sei $V(\mathfrak{r})$ das Potential eines Ions, das sich an der Stelle $\mathfrak{r} = 0$ befindet. Für das Atom ist also bei Anwesenheit eines magnetischen Feldes H in der z-Richtung die Schrödingergleichung

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V - \frac{ie\hbar}{2mc}H\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) + \frac{e^2H^2}{8mc^2}(x^2+y^2)\right]\psi = 0 \quad (44)$$

anzusetzen. Der tiefste Eigenwert wird in der uns interessierenden Näherung

$$E_1 = E^0 + \chi_a \cdot \frac{H^2}{2}, \quad (45)$$

worin E^0 die Energie ohne Magnetfeld und χ_a die — von dem äußersten Elektron herrührende — Suszeptibilität des Atoms ist. Die Eigenfunktion sei φ_0. Wir können sie in dem betrachteten Falle starker Bindung als unabhängig von H ansehen[1]). Betrachten wir nun das Ion, das sich an der Stelle $\mathfrak{m}d$ befindet ($\mathfrak{m}$ habe ganzzahlige Komponenten, d ist der Atomabstand) und zu dem das Potential $V(\mathfrak{r} - \mathfrak{m}d)$ gehört, so ist die zugehörige Eigenfunktion nicht einfach $\varphi_0(\mathfrak{r} - \mathfrak{m}d)$ wie im Falle $H = 0$, denn am Orte dieses Atoms ist zwar das Magnetfeld dasselbe, aber das in (44) eingehende Vektorpotential ein anderes als an der Stelle $\mathfrak{r} = 0$. Wir können aber auch die Gleichung für das $\mathfrak{m}$-te Atom auf die Form (44) bringen, indem wir „umeichen", d. h. zu dem Vektorpotential den Gradienten einer Funktion $\lambda(\mathfrak{r})$ hinzufügen und dafür die Eigenfunktion mit $e^{i\lambda}$ multiplizieren. (Bei dieser Transformation bleiben bekanntlich alle physikalischen Größen ungeändert.) Man kann leicht zeigen, daß wir zu diesem Zweck

$$\lambda = \frac{dH}{2\hbar} \cdot (m_x y - m_y x)$$

wählen müssen. $\varphi(\mathfrak{r} - \mathfrak{m}d)$ ist also eine Lösung der so transformierten Gleichung, d. h. die Lösung der Gleichung (44) für das $\mathfrak{m}$-te Atom wird

$$\varphi_m = e^{-ia(m_x \cdot y - m_y \cdot x)}\varphi_0(\mathfrak{r} - \mathfrak{m}d) \quad (46)$$

[1]) Die Berücksichtigung des Umstandes, daß φ_0 von H abhängt, würde übrigens im Endresultat nichts Neues liefern.

mit

$$\alpha = \frac{eH}{2\hbar c} \cdot d. \tag{47}$$

Es ist bequem, dies in der folgenden Weise symbolisch zu schreiben: Bedeutet $\mathfrak{p}$ den Operator des Impulses, so ist $e^{-i\mathfrak{p}\mathfrak{a}}$ bekanntlich die Operation, die $\mathfrak{r}$ durch $\mathfrak{r} - \hbar\mathfrak{a}$ ersetzt. Mit Hilfe des Vektors

$$\mathfrak{P} = \frac{d}{\hbar}\left(\mathfrak{p} + \frac{e}{2c}[\mathfrak{r}\,\mathfrak{H}]\right) \tag{48}$$

können wir also statt (46) schreiben:

$$\varphi_{\mathfrak{m}} = e^{-i(\mathfrak{P}\mathfrak{m})}\,\varphi_0. \tag{46a}$$

Wir tragen nun dem Umstand Rechnung, daß das Elektron sich in Wirklichkeit nie unter dem Einfluß nur eines Ions, sondern immer im Felde des ganzen Gitters bewegt. Das führt in bekannter Weise[1]) auf die Gleichung zur Bestimmung der Eigenfunktionen nullter Näherung und der Energie erster Näherung:

$$E a_{\mathfrak{m}} = \sum_{\mathfrak{n}} U_{\mathfrak{m}\mathfrak{n}}\, a_{\mathfrak{n}}. \tag{49}$$

Hierin ist

$$U_{\mathfrak{m}\mathfrak{n}} = \int \varphi^*_{\mathfrak{m}}\, \boldsymbol{E}\, \varphi_{\mathfrak{m}}\, d\tau = \int \varphi^*_0\, e^{i\mathfrak{P}\mathfrak{m}}\, \boldsymbol{E}\, e^{-i\mathfrak{P}\mathfrak{n}}\, d\varphi_0\, d\tau, \tag{50}$$

worin $\boldsymbol{E}$ der Operator der Energie ist. Dieser ist aber mit $e^{i\mathfrak{P}\mathfrak{n}}$ vertauschbar:

$$U_{\mathfrak{m}\mathfrak{n}} = \int \varphi^*_0\, e^{i\mathfrak{P}\mathfrak{m}}\, e^{-i\mathfrak{P}\mathfrak{n}}\, \boldsymbol{E}\, \varphi_0\, d\tau.$$

Berücksichtigen wir, daß φ_0 eine Lösung von (42) zu dem Eigenwert E_1 ist, so bleibt die Gleichung:

$$(E - E_1)\, a_{\mathfrak{m}} \equiv \varepsilon\, a_{\mathfrak{m}} = \sum_{\mathfrak{n}} \varepsilon_{\mathfrak{m}\mathfrak{n}}\, a_{\mathfrak{n}} \tag{51}$$

mit

$$\varepsilon_{\mathfrak{m}\mathfrak{n}} = \int \varphi^*_0\, e^{i\mathfrak{P}\mathfrak{m}}\, e^{-i\mathfrak{P}\mathfrak{n}} \sum_{\mathfrak{t}\neq 0}{}' V(\mathfrak{r} - \mathfrak{t}\,d)\, \varphi_0\, d\tau. \tag{52}$$

Wir berücksichtigen nun, daß nach (48):

$$e^{i\mathfrak{P}\mathfrak{m}}\, e^{-i\mathfrak{P}\mathfrak{n}} = e^{i\alpha(m_x n_y - m_y n_x)}\, e^{i(\mathfrak{m}-\mathfrak{n})\mathfrak{P}} \tag{53}$$

und folglich

$$\varepsilon_{\mathfrak{m}\mathfrak{n}} = e^{i\alpha(m_x n_y - m_y n_x)} \int \varphi^*_{\mathfrak{m}-\mathfrak{n}} \sum{}' V(\mathfrak{r} - \mathfrak{t}\,d)\, \varphi_0\, d\tau$$
$$\equiv e^{i\alpha(m_x n_y - m_y n_x)} \cdot A(\mathfrak{m} - \mathfrak{n}). \tag{52a}$$

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.

ε_{mn} kann man nun auch als die Matrixelemente des Operators

$$\varepsilon = \sum_{\mathfrak{l}} A(\mathfrak{l})\, e^{i\mathfrak{l}\mathfrak{K}} \tag{54}$$

auffassen, wenn man den Vektor $\mathfrak{K}$ durch

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{P} - \frac{e\,d}{\hbar\,c}[\mathfrak{r}_0\,\mathfrak{H}] \tag{55}$$

definiert, wobei der Operator $\mathfrak{r}_0$ dadurch gegeben sein soll, daß er die Funktion φ_m überführt in

$$\mathfrak{r}_0\,\varphi_m = m\,d\,\varphi_m \tag{56}$$

($\mathfrak{r}_0$ bedeutet also etwa den Ort des Ions, in dessen Nähe sich das Elektron gerade befindet). $\mathfrak{K}$ ist mit $e^{i\mathfrak{P}n}$ vertauschbar, d. h. unabhängig davon definiert, in welchen Gitterpunkt man den Koordinatenanfangspunkt legt.

Man verifiziert leicht, daß die Matrixelemente von (54) wirklich gerade gleich (52a) werden, sofern man die φ_m als orthogonal auffaßt. In der Näherung, in der (49) zu Recht besteht, ist das aber der Fall. Man verifiziert ebenfalls leicht, daß auch für die höheren Potenzen von (54), die wir später brauchen werden, der Unterschied zwischen (54) und (52a) nur einen relativen Fehler von der Größenordnung der Nichtorthogonalität ausmacht.

Im Grenzfall starker Bindung können wir also die Energie in der folgenden Form schreiben:

$$E = E_1 + \varepsilon,$$

wo ε den Operator (54) bedeutet. Im Falle $H = 0$ wird diese Zerlegung trivial. In diesem Falle werden nämlich wegen $\alpha = 0$ die einzelnen Komponenten von $\mathfrak{K}$ miteinander vertauschbar, man kann ihnen gleichzeitig Zahlwerte zuschreiben. Diese sind nichts anderes als die bei Bloch auftretenden ξ, η, ζ, die auch dort zur Beschreibung des Elektronenzustandes dienen. Der Ausdruck (54) bedeutet dann nichts anderes als die Fourierzerlegung der Energie als Funktion dieser Variablen[1]).

Wird nun $H \neq 0$, so liegen die Verhältnisse analog wie bei freien Elektronen, insofern als sich auch hier die Energie als eine einfache Funktion von nichtvertauschbaren Größen darstellen läßt. Ebenso wie bei gebundenen Elektronen die Blochschen Variablen ξ, η, ζ in vieler Beziehung analog zum Impuls sind, so wird unser Vektor $\mathfrak{K}$ analog zu dem durch (37) eingeführten $\bar{\mathfrak{p}}$.

---

[1]) Bloch hat in l. c. Gleichung (20) speziell angenommen, daß nur diejenigen Fourierkoeffizienten $\neq 0$ sind, für die $|\mathfrak{l}| = 1$, d. h. daß man nur den Übergang eines Elektrons zum nächsten Nachbaratom in Rechnung stellt. Diese Annahme ist aber für unsere Zwecke zu speziell.

Zum Unterschied von dem Fall freier Elektronen ist jedoch die Funktion selbst nicht genau dieselbe wie ohne Magnetfeld, da die Koeffizienten A nach (52a) noch von H abhängen[1]).

Diese Abhängigkeit ist jedoch klein von zweiter Ordnung. Wenn H nicht zu groß ist, so kann man nach (46) schreiben:

$$A(\mathfrak{l}) = \int \varphi^*(\mathfrak{r} - \mathfrak{l}d)\left[1 - i\alpha(\mathfrak{l}_x y - \mathfrak{l}_y x) - \frac{\alpha^2}{2}(\mathfrak{l}_x y - \mathfrak{l}_y x)^2\right]\sum{}' V(\mathfrak{r} - \mathfrak{k}d)\varphi_0 d\tau.$$

Die linearen Terme verschwinden aber bei der Integration und die Abweichung in A wird von der relativen Größenordnung

$$\alpha^2 r^2 l^2 = \left(\frac{erd}{2\hbar c}\right)^2 l^2 \cdot H^2 \tag{57}$$

werden, wo r von der Größenordnung des Atomradius ist.

Um die freie Energie unseres Systems zu berechnen, müssen wir also gemäß (25) die Diagonalsumme des Ausdrucks

$$f(E_1 + \varepsilon)$$

berechnen. Diese Aufgabe ist gegenüber der entsprechenden für freie Elektronen dadurch kompliziert, daß ε zwar auch eine Funktion von fast vertauschbaren, statistisch unabhängigen Variablen ist, sich aber nicht additiv aus Funktionen je einer dieser Variablen zusammensetzt. Trotzdem ist ein ganz analoges Verfahren möglich.

Wir betrachten zunächst die Diagonalsumme einer beliebigen Funktion $g(E)$, die nach Taylor entwickelbar sei. Auch hier können wir sofort diejenige Diagonalsumme berechnen, die entsteht, wenn man g durch $\hat{g}$ ersetzt, d. h. wenn man die Faktoren in der Potenzreihenentwicklung so umordnet, daß immer $\mathfrak{K}_x$ links von $\mathfrak{K}_y$ steht. In derselben Weise wie früher läßt sich zeigen, daß

$$\sum_i \hat{g}_{ii} = \sum_{\xi\eta\zeta} g[E_1 + \varepsilon(\xi, \eta, \zeta)], \tag{58}$$

worin

$$\varepsilon(\xi, \eta, \zeta) = \sum_{\mathfrak{l}} A(\mathfrak{l})\, e^{i(\mathfrak{l}_x \xi + \mathfrak{l}_y \eta + \mathfrak{l}_z \zeta)}$$

[1]) Sieht man von der Veränderung der A ab, so ist an sich die Aufgabe: „Man setze in die Funktion $\varepsilon(\xi, \eta, \zeta)$ an Stelle von ξ, η, ζ die nicht vertauschbaren Operatoren $\mathfrak{K}_x \mathfrak{K}_y \mathfrak{K}_z$ ein" nicht eindeutig bestimmt, da man noch die Reihenfolge der Faktoren festlegen muß. Durch (54) wird hierüber natürlich eindeutig verfügt. Es ist interessant, zu bemerken, daß (54) gerade der von Weyl (ZS. f. Phys. **46**, 1, 1927) vorgeschlagenen — jedoch keineswegs allgemein anwendbaren — Vorschrift zur Bestimmung der Reihenfolge von Faktoren entspricht.

eine im allgemeinen noch von H abhängige Funktion dreier gewöhnlicher (c-Zahl-) Variabler ist. In (58) ist über alle Eigenwerte von ξ, η, ζ zu summieren, die etwa in der Weise wie bei Bloch zu bestimmen sind.

Um nun den Unterschied zwischen g und $\hat{g}$ zu berechnen, gehen wir in der folgenden Weise vor: Nach Definition ist zunächst:

$$\varepsilon^u = \sum_{\mathfrak{l}_1} \sum_{\mathfrak{l}_2} \cdots \sum_{\mathfrak{l}_\mu} A(\mathfrak{l}_1)\, A(\mathfrak{l}_2) \cdots A(\mathfrak{l}_\mu)\, e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{l}_1}\, e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{l}_2} \ldots e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{l}_\mu}.$$

Aus (55) folgt jedoch, daß

$$e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{l}} = e^{-i\alpha d\, l^x\, l^y}\, e^{i l^x \mathfrak{R}_x}\, e^{i l^y \mathfrak{R}_y}\, e^{i l^z \mathfrak{R}_z}, \tag{59}$$

d. h.

$$\varepsilon^u = \sum A(\mathfrak{l}_1) A(\mathfrak{l}_2) \cdots A(\mathfrak{l}_\mu)\, e^{-i\alpha d \sum_\varkappa l_\varkappa^x l_\varkappa^y}\, e^{i\mathfrak{R}_x l_1^x} e^{i\mathfrak{R}_y l_1^y} e^{i\mathfrak{R}_z l_1^z} \ldots e^{i\mathfrak{R}_x l_\mu^x} e^{i\mathfrak{R}_y l_\mu^y} e^{i\mathfrak{R}_z l_\mu^z}$$

Bringen wir nun alle Faktoren, die $\mathfrak{R}_x$ enthalten, nach links, so müssen wir jeden über die vor ihm stehenden Faktoren mit $\mathfrak{R}_y$ hinwegschieben. Nach der aus (59) folgenden Formel:

$$e^{im\mathfrak{R}_y}\, e^{in\mathfrak{R}_x} = e^{-2i\alpha d m n}\, e^{in\mathfrak{R}_x}\, e^{im\mathfrak{R}_y}$$

erhalten wir infolgedessen:

$$\varepsilon^u = \sum A(\mathfrak{l}_1) \cdots A(\mathfrak{l}_\mu) \cdot e^{-i\alpha d \left\{ \sum_\varkappa l_\varkappa^x l_\varkappa^y + 2 \sum_{\varkappa<\lambda} l_\lambda^x l_\varkappa^y \right\}}\, e^{i\mathfrak{R}_x \sum_\varkappa l_\varkappa^x}\, e^{i\mathfrak{R}_y \sum_\varkappa l_\varkappa^y}\, e^{i\mathfrak{R}_z \sum_\varkappa l_\varkappa^z}. \tag{60}$$

Entwickeln wir den ersten Exponentialfaktor nach Potenzen von αd, so erhalten wir bis zur zweiten Näherung:

$$\varepsilon^u = \sum A(\mathfrak{l}_1) \cdots A(\mathfrak{l}_\mu) \Big\{ 1 - i\alpha d \Big[\sum_\varkappa l_\varkappa^x l_\varkappa^y + 2 \sum_{\varkappa<\lambda} l_\lambda^x l_\varkappa^y \Big] - \frac{\alpha^2 d^2}{2} \Big[\sum_\varkappa l_\varkappa^x l_\varkappa^y + 2 \sum_{\varkappa<\lambda} l_\lambda^x l_\varkappa^y \Big] \Big[\sum_{\varkappa'} l_{\varkappa'}^x l_{\varkappa'}^y + 2 \sum_{\varkappa'<\lambda'} l_{\lambda'}^x l_{\varkappa'}^y \Big] \Big\}\, e^{i\mathfrak{R}_x \sum l^x}\, e^{i\mathfrak{R}_y \sum l^y}\, e^{i\mathfrak{R}_z \sum l^z}.$$

Hier beachten wir, daß über alle Wertekombinationen der $\mathfrak{l}_1, \ldots \mathfrak{l}_\mu$ zu summieren ist, insbesondere kommen also alle Glieder, die sich nur durch Vertauschungen der $\mathfrak{l}$ untereinander unterscheiden, gleich häufig vor. Für alle diese Glieder ist der Exponentialfaktor sowie der Koeffizient $A(\mathfrak{l}_1) \ldots A(\mathfrak{l}_\mu)$ gleich. Wir können daher im linearen Glied $2 \sum_{\varkappa<\lambda}$ auch durch $\sum_{\varkappa \neq \lambda}$ ersetzen, so daß der lineare Teil des ersten Faktors die folgende Form annimmt:

$$-i\alpha d \Big[\sum_\varkappa l_\varkappa^x \Big] \Big[\sum_\lambda l_\lambda^y \Big],$$

wobei nun ohne Einschränkung zu summieren ist.

Nicht ganz so leicht läßt sich das quadratische Glied übersehen. Ist zunächst keine der Zahlen $\varkappa, \lambda$ gleich einer der beiden $\varkappa', \lambda'$, so kann man genau so wie beim linearen Glied schließen. Es kommen aber auch Terme vor, bei denen z. B.

$\varkappa' = \lambda$. Da man die Reihenfolge der Vektoren $\mathfrak{l}_1 \ldots \mathfrak{l}_\mu$ sicher auch umkehren darf, so kann man z. B. statt $4 \sum_{\substack{\varkappa < \lambda \\ \lambda < \lambda'}}$ auch schreiben:

$$2 \left\{ \sum_{\varkappa < \lambda < \lambda'} + \sum_{\lambda' < \lambda < \varkappa} \right\}.$$

Es ist also hier über alle die Anordnungen zu summieren, in denen der Index λ zwischen $\varkappa$ und λ' liegt. Wie häufig dies vorkommt, ist eine rein kombinatorische Frage. Man zählt leicht ab, daß dies gerade halb so häufig vorkommt, wie der entgegengesetzte Fall. Die betrachtete Summe wird also:

$$\frac{2}{3} \sum_{\varkappa \neq \lambda \neq \lambda'}.$$

In ähnlicher Weise kann man sich von allen Einschränkungen bei der Summation befreien und erhält schließlich als Resultat:

$$\varepsilon^\mu = \sum A(\mathfrak{l}_1) \cdots A(\mathfrak{l}_\mu) \cdot \Big\{ 1 - i\alpha d \sum l_\varkappa^x \cdot \sum l_\lambda^y$$

$$- \frac{\alpha^2 d^2}{2} \cdot \Big[\Big(\sum l_\varkappa^x\Big)^2 \cdot \Big(\sum l_\lambda^y\Big)^2 + 2 \binom{\mu}{3} l_1^{x^2} l_2^x l_3^y - 4 \binom{\mu}{3} l_1^x l_1^y l_2^x l_3^y + 2 \binom{\mu}{3} l_1^{y^2} l_2^x l_3^x$$

$$+ 2 \binom{\mu}{2} l_1^{x^2} l_2^{y^2} - 2 \binom{\mu}{2} l_1^x l_1^y l_2^x l_2^y \Big] \Big\} e^{i \mathfrak{R}_x \sum l^x} e^{i \mathfrak{R}_y \sum l^y} e^{i \mathfrak{R}_z \sum l^z}.$$

Im linearen Glied dieser Gleichung drücken wir nun wieder $e^{i \mathfrak{R}_x \sum l^x} \ldots e^{i \mathfrak{R}_z \sum l^z}$ durch $e^{i \mathfrak{R} \mathfrak{l}_1} \cdots e^{i \mathfrak{R} \mathfrak{l}_\mu}$ aus und erhalten:

$$\varepsilon^\mu = \sum A(\mathfrak{l}_1) \cdots A(\mathfrak{l}_\mu) \Big\{ 1 - \frac{\alpha^2 d^2}{2} [\cdots]$$

$$+ \alpha^2 d^2 \cdot \Big(\sum l^x\Big)^2 \cdot \Big(\sum l^y\Big)^2 \Big\} \; e^{i \mathfrak{R}_x \sum l^x} e^{i \mathfrak{R}_y \sum l^y} e^{i \mathfrak{R}_z \sum l^z}$$

$$- i\alpha d \sum A(\mathfrak{l}_1) \cdots A(\mathfrak{l}_\mu) \cdot \Big(\sum l^x\Big) \Big(\sum l^y\Big) e^{i \mathfrak{R} \mathfrak{l}_1} e^{i \mathfrak{R} \mathfrak{l}_2} \cdots e^{i \mathfrak{R} \mathfrak{l}_\mu}.$$

Diese Gleichung multiplizieren wir nun mit den Taylorkoeffizienten der Funktion g und summieren. Dabei ergibt das von α freie Glied gerade die Funktion $\hat{g}$. Von dem in α linearen Glied befreien wir uns genau wie im dritten Abschnitt, indem wir das arithmetische Mittel aus dieser Gleichung und der durch Vertauschen der Reihenfolge von $\mathfrak{R}_x$ und $\mathfrak{R}_y$ entstehenden bilden. Bei dieser Vertauschung geht $\hat{g}$ in eine Funktion über, die wir mit $\hat{g}^*$ bezeichnen. Ihre Diagonalsumme ist konjugiert komplex zu der von $\hat{g}$. Schließlich bemerken wir, daß wir in den mit α^2 multiplizierten Gliedern in unserer Näherung für $\mathfrak{R}_x \mathfrak{R}_y \mathfrak{R}_z$ einfach ihre Eigenwerte $\xi\ \eta\ \zeta$ einsetzen können.

Auf diese Weise erhalten wir:

$$g - \frac{1}{2}\hat{g} - \frac{1}{2}\hat{g}^* = - \frac{\alpha^2 d^2}{2} \Big\{ \frac{1}{3} \Big[\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi^2} \Big(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta}\Big)^2 + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \eta^2} \Big(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi}\Big)^2 - 2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi \, \partial \eta} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta} \Big] g'''$$

$$+ \Big[\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \eta^2} - \Big(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi \, \partial \eta}\Big)^2 \Big] g'' \Big\}. \quad (61)$$

Die Bildung der Diagonalsumme besteht jetzt aus einer Integration über $\xi\eta\zeta$. Da hierbei über das Gebiet

$$-\pi < \xi, \eta, \zeta < +\pi$$

zu integrieren ist, und alle auftretenden Funktionen nur von $e^{i\xi}$, $e^{i\eta}$, $e^{i\zeta}$ abhängen, so verschwinden bei der Integration alle Terme, die Ableitungen nach ξ, η oder ζ sind. Die Diagonalsumme von (61) ist also identisch mit der Diagonalsumme von:

$$-\frac{\alpha^2 d^2}{6}\left\{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi^2}\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \eta^2} - \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi\, \partial \eta}\right)^2\right\} g''. \tag{61'}$$

Die Formel (61′) gilt für jede Funktion g, die nach Taylor entwickelbar ist, insbesondere gilt sie daher auch für die Exponentialfunktion und wegen ihrer Linearität auch für die nach Fourier zerlegbare Funktion f. Die uns interessierende Diagonalsumme von f wird daher — vorbehaltlich der Feststellung der Gültigkeitsgrenze:

$$\sum_i f_{ii} = \sum_{\xi\eta\zeta}\left\{f(E_1 + \varepsilon(\xi,\eta,\zeta)) - \frac{\alpha^2 d^2}{6}\left[\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi^2}\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \eta^2} - \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi \partial \eta}\right)^2\right] f''(E_1 + \varepsilon(\xi\eta\zeta))\right\}. \tag{61''}$$

Hierin können wir im letzten Term die Funktion ε auch durch ε_0, die Energiefunktion für $H = 0$ ersetzen. Die Diagonalsumme hängt also aus drei Gründen von H ab. Erstens ist E_1 nach (45) feldabhängig. Dies gibt zur Suszeptibilität den Beitrag

$$\chi_1 = N\chi_a, \tag{62a}$$

der in diesem Modell trivialerweise zu erwarten war. Zweitens hängt im ersten Term ε von H ab, mit

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 H^2$$

kommt daher in der freien Energie der Zusatzterm:

$$H^2 \cdot \sum_{\xi\eta\zeta} \varepsilon_1(\xi,\eta,\zeta)\, f'\,(E^0 + \varepsilon_0(\xi,\eta,\zeta)],$$

d. h. die Suszeptibilität

$$\chi_2 = 2\sum \varepsilon_1(\varepsilon\ \eta,\zeta)\, f'\,(E^0 + \varepsilon_0(\varepsilon,\eta,\zeta)). \tag{62b}$$

Schließlich kommt der ganze letzte Term von (61″) nur vom Magnetfeld her, er gibt zur Suszeptibilität den Beitrag:

$$\chi_3 = \frac{1}{3}\frac{\alpha^2}{H^2} d^2 \cdot \sum_{\xi\eta\zeta}\left[\frac{\partial^2 \varepsilon_0}{\partial \xi^2}\frac{\partial^2 \varepsilon_0}{\partial \eta^2} - \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_0}{\partial \xi\, \partial \eta}\right)^2\right] f''\,[E^0 + \varepsilon_0(\varepsilon,\eta,\zeta)]. \tag{62c}$$

Die diamagnetische Suszeptibilität setzt sich also aus drei Bestandteilen zusammen, von denen der erste nur von der Bindung herrührt und

in unserer Näherung gleich dem Diamagnetismus der einzelnen Atome ist. Der letzte ist analog zu dem Diamagnetismus freier Elektronen [setzt man für ε_0 speziell $\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{d}\right)^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)$ ein, was freien Elektronen entsprechen würde, so geht (62c) in (42) über], χ_2 ist ein gemischtes Glied, zu dem sowohl beim Einzelatom wie bei freien Elektronen die Analogie fehlt.

Um eine grobe Abschätzung der Größenverhältnisse zu bekommen, bemerken wir, daß

$$\chi_a \sim \frac{e^2}{4mc^2} r^2.$$

so daß χ_1 einer Volumensuszeptibilität von

$$\frac{e^2 n}{4mc^2} r^2$$

entspricht. Hierin ist n die Zahl der Atome pro Volumeneinheit, r eine Größe von der Ordnung des Atomradius. Um χ_2 abzuschätzen, bemerken wir, daß im wesentlichen

$$f' = \begin{cases} 1 & E < E_0, \\ 0 & E > E_0 \end{cases}$$

ist. Man hat also den Mittelwert des Ausdrucks $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ über das Gebiet

$$0 < \varepsilon_0 < E_0$$

zu nehmen. Mit Beachtung von (57) wird die Größenordnung daher:

$$\chi_2 \sim \frac{e^2 r^2 d^2 l^2}{2\hbar^2 c^2} E_0.$$

Wäre $l = 1$[1]) und E_0 gleich der Nullpunktsenergie eines Gases von freien Elektronen mit der Dichte $1/d^3$, so würde $\chi_2 \sim \chi_1$ werden. In Wirklichkeit treffen diese Annahmen beide nicht zu, der erste Unterschied bedingt eine Vergrößerung, der andere eine Verkleinerung von χ_2. Das Vorzeichen von χ_2 ist zuweilen positiv (paramagnetisch), doch hat dies wohl physikalisch nichts zu sagen, da wohl immer entweder χ_1 oder χ_3 größer als χ_2 sein wird.

Für das Vorzeichen von χ_3 bedenken wir, daß $\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\xi^2}\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\eta^2} - \left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\xi\,\partial\eta}\right)^2$ im wesentlichen die Krümmung der Fläche ε als Funktion von ξ, η bei konstantem ζ bedeutet. Dieser Ausdruck ist über das Gebiet zu mitteln, wo $f'' \neq 0$, d. h. im wesentlichen über das Gebiet, wo $\varepsilon_0 = E_0$. Es kann

[1]) D. h. würden nur die nächsten Nachbarn eine Rolle spielen.

nun leicht vorkommen, daß diese Krümmung an einzelnen Punkten der Fläche negativ wird[1]). Bedenken wir aber, daß die Krümmung sicher positiv ist, wenn — bei beliebigem ζ — ξ und η klein sind, so sieht man, daß es mindestens sehr unwahrscheinlich ist, daß der Mittelwert dieses Ausdrucks negativ wird. Man kann es jedoch nicht allgemein beweisen, daß bei einem besonders komplizierten Verlauf von ε_0 nicht auch einmal χ_3 einen Beitrag im paramagnetischen Sinne ergeben kann.

Was die Größe von χ_3 betrifft, so bemerken wir zunächst, daß es im Gegensatz zu freien Elektronen keinen Zusammenhang mit der Größe des Spinparamagnetismus hat, da dieser allein durch die ersten Ableitungen der Funktion ε_0 bestimmt ist[2]). Das Landausche Resultat, daß der Diamagnetismus gerade gleich einem Drittel des Paramagnetismus ist, gilt daher nur im Spezialfall freier Elektronen.

Nehmen wir als einfachsten Fall an, daß die Funktion ε langsam variabel ist, so daß in der Fourierentwicklung vor allem die Glieder mit $|l| = 1$ eine Rolle spielen, so ergibt sich für die Größe von χ_3:

$$\chi_3 \sim \frac{n e^2 d^4}{4 \hbar^2 c^2} E_m,$$

wobei E_m die Breite des Energiebereichs bedeutet, den die Werte von ε_0 ausfüllen. (Ist die Zahl der Elektronen ungefähr gleich der der Atome, so wird dies identisch mit E_0.)

Insbesondere sehen wir: Sobald $\varepsilon_0(\xi, \eta, \zeta)$ eine langsam veränderliche Funktion ist, sind χ_2 und χ_3 kleiner als χ_1. Sie sind insbesondere relativ um so kleiner, je kleiner die mögliche Translationsenergie, d. h. je fester die Bindung der Elektronen ist. Die diamagnetische Suszeptibilität wird also hier im wesentlichen durch χ_1 gegeben, d. h. sie ist etwa gleich der eines entsprechenden Isolators. Für die meisten Metalle entspricht dies den Tatsachen.

Es kann aber vorkommen, daß ε_0 eine kompliziertere Funktion ist, und dann wird insbesondere χ_3 groß werden, weil (62c) besonders empfindlich gegen die Form von ε_0 ist. In diesem Falle kann die Suszeptibilität viel größer werden. Es liegt nahe, hier die Aufklärung für das anomale Verhalten von Wismut zu vermuten.

---

[1]) Vgl. die Diskussion der möglichen Formen der Energiefläche bei R. Peierls, Ann. d. Phys. **12**, 154, 1932.

[2]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **53**, 216, 1932; vgl. auch R. Peierls, Ergebnisse d. exakt. Naturwissenschaften **11**, 281, 1932.

In jedem Falle ergibt sich hier die Suszeptibilität als temperaturunabhängig, solange das Elektronengas völlig entartet ist ($kT \ll E_0$). Auch dies stimmt mit der Erfahrung überein.

8. Feldabhängigkeit der Suszeptibilität. Bezüglich der Frage, wie weit die Suszeptibilität feldunabhängig ist, liegen die Verhältnisse genau wie bei freien Elektronen. Wenn wir bei unserer Entwicklung nach Potenzen von H noch höhere Glieder mitgenommen hätten, so würde die so entstehende Reihe noch bis zu ziemlich hohen Feldstärken konvergieren, obwohl sie dann schon nicht mehr wirklich die freie Energie darstellt. Die Begrenzung des Verfahrens kommt auch hier, wie im Falle freier Elektronen, aus der Forderung, daß die Korrektur (61′), angewandt auf die einzelnen Glieder der Fourierentwicklung von $f(E)$, klein sein soll.

Das führt auf die Bedingung:

$$\alpha^2 d^2 \left[\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \eta^2} - \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi \, \partial \eta} \right)^2 \right] \ll (kT)^2. \tag{63}$$

Nehmen wir zunächst wieder ε als langsam veränderlich an, so wird hieraus

$$\alpha d E_m \ll kT.$$

Dann wird also das Kriterium dasselbe wie für freie Elektronen, bzw. noch um so viel günstiger, wie die Translationsenergie E_m kleiner ist als die Nullpunktsenergie eines Fermigases mit der Dichte $1/d^3$.

Aber dieses Kriterium ist genau so empfindlich gegen den Verlauf der Funktion ε, wie die Suszeptibilität selbst. Wenn also ε einen komplizierteren Verlauf hat, so kann das Aufhören unseres Näherungsverfahrens schon entsprechend früher eintreten. Nun hört in Wirklichkeit die Feldunabhängigkeit der Suszeptibilität von Bi bei tiefen Temperaturen schon sehr früh auf[1]), was daher sehr dafür spricht, daß die hier geschilderten Verhältnisse in Bi wirklich vorliegen, wie wir schon am Schlusse des vorigen Abschnitts vermuteten. Um dies jedoch genauer zu bestätigen, ist eine genauere Diskussion des sehr komplizierten Feldverlaufs für starke Magnetfelder erforderlich, auf die wir in einer späteren Note eingehen werden.

9. Verallgemeinerungen. Wie wir schon erwähnten, ist es unerheblich, daß wir gerade ein kubisches Gitter benutzt haben, der einzige Unterschied im Falle eines nichtkubischen Gitters wäre, daß die Suszeptibilität von der Richtung von H zu den Kristallachsen abhängt[2]). Im übrigen würde man aber eine Formel vom gleichen Typus erhalten.

---

[1]) W. J. de Haas u. P. M. van Alphen, Proc. Amsterdam **33**, 1106, 1930; Comm. Leiden 212a.

[2]) In einem kubischen Gitter ist dies bekanntlich aus Symmetriegründen unmöglich.

Wesentlicher ist die Annahme, daß es sich um ein einfaches Gitter handelt. Ist dies nicht mehr der Fall, so muß man mit der Anwendung der vorliegenden Überlegungen vorsichtig sein, da sie in diesem Falle nicht streng begründet sind, und dieser Fall noch einer besonderen Untersuchung bedarf.

Außerdem gelten unsere Formeln wörtlich nur für stark gebundene Elektronen. Es ist aber zu erwarten, daß auch im Falle schwächer gebundener Elektronen die Suszeptibilität unter anderem den Term (62c) enthält, so daß ihre Empfindlichkeit gegen den Verlauf der Energiefunktion auch dann bestehen bleibt. Ferner wird richtig bleiben, daß im Falle eines langsam veränderlichen ε die Suszeptibilität gleich der eines entsprechenden Isolators wird.

Schließlich hatten wir angenommen, daß nur *ein* Zustand des Einzelatoms eine Rolle spielt, während in Wirklichkeit die Leitungselektronen fast immer über mehrere derartige Zustände (mehrere „Bänder") verteilt sind. Auch dies kann noch zu Komplikationen Anlaß geben. Insbesondere kann auf diese Weise bereits dann der Verlauf der Funktion ε sehr kompliziert werden, wenn es noch zulässig ist, nur den Übergang eines Elektrons zum nächsten Nachbaratom zu berücksichtigen[1]).

10. Zusammenfassung. Mit Hilfe einer der klassischen Rechnung nachgebildeten und für nicht zu tiefe Temperaturen allgemein anwendbaren Methode zur Auswertung der Zustandssumme konnten wir folgende Resultate gewinnen:

Der Diamagnetismus eines Elektronengases wird durch die Zusammenstöße, denen die Elektronen ausgesetzt sind, nur dann merklich beeinflußt, wenn die zu der „Stoßfrequenz" $1/\tau$ gehörige Energie $\hbar/\tau$ größer als kT ist. Auch in diesem Falle wird jedoch die Feldunabhängigkeit der Suszeptibilität in schwachen Feldern nicht berührt. Insbesondere spielt es für die Suszeptibilität keine Rolle, ob die freie Weglänge kleiner oder größer als der Bahnradius ist.

Der Diamagnetismus von Elektronen im Kristallgitter zeigt außer einem Term, der von der Bewegung des Elektrons um das Atom herrührt, und wie beim freien Atom als Präzession der Elektronenbahn interpretiert werden kann, Terme, die dem Landauschen Diamagnetismus freier Elektronen entsprechen. Sie sind als typische Quanteneffekte keiner anschaulichen Interpretation fähig.

---

[1]) Vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. **74**, 1, 1932.

Diese Terme enthalten Quadrate der zweiten Ableitungen der Energiefunktion, die die Bewegung der Elektronen im Kristallgitter beschreibt [s. Gleichung (62c)]. Es sind daher insbesondere Fälle möglich, in denen dieser Diamagnetismus erheblich größer wird als der eines Gases von freien Elektronen. In diesem Falle beginnt die anomale Abhängigkeit des Momentes von der Feldstärke, die bei freien Elektronen erst für $\mu H \sim kT$ eintritt, schon entsprechend früher.

Dieses Ergebnis ist möglicherweise mit dem anomalen magnetischen Verhalten von Wismut in Verbindung zu bringen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich begonnen und im Physikalischen Institut der Universität Rom beendet. Der Verfasser ist Herrn Prof. Pauli und Dr. Landau für interessante Diskussionen, der Rockefeller-Foundation für die Ermöglichung des Aufenthalts in Rom zu großem Dank verpflichtet.

November 1932.

Zur Frage der quasimechanischen Lösung der quantenmechanischen Wellengleichung.

Von **O. Klein** in Stockholm.

(Eingegangen am 24. Dezember 1932.)

Durch explizite Benutzung des Umstandes, daß sich die quantenmechanische eindimensionale Wellengleichung als Differentialgleichung erster Ordnung mit Matrizen als Koeffizienten schreiben läßt, wird ein Rekursionsverfahren entwickelt, dessen erster Schritt zu der wohlbekannten quasimechanischen Näherungslösung führt. Das Verfahren, das sich leicht verallgemeinern läßt, wird hier für einen Gleichungstypus näher entwickelt, der die gewöhnliche eindimensionale Schrödingergleichung sowie die entsprechende Diracsche Wellengleichung umfaßt.

Einleitung. In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat Pauli[1]) die von Wentzel, Brillouin und Kramers entwickelte quasimechanische Methode zur Lösung der Schrödingergleichung für die Diracsche relativistische Wellengleichung verallgemeinert und für den eindimensionalen Fall diese Lösungsmethode im einzelnen durchgeführt. Es soll im folgenden gezeigt werden, wie solche Überlegungen sowohl bei der Diracschen wie bei der gewöhnlichen Schrödingerschen Wellengleichung übersichtlicher gestaltet werden können, indem man direkt davon Gebrauch macht, daß die Wellengleichung als lineare Differentialgleichung erster Ordnung geschrieben werden kann, deren Koeffizienten Matrizen sind. Die Methode, die sich auf das von Volterra in die Theorie der linearen Differentialgleichungen eingeführte sogenannte Produktintegral stützt, dürfte sich auch zur numerischen Integration der Wellengleichung verwenden lassen. Als Vorbereitung behandeln wir im ersten Paragraphen von diesem Standpunkt aus die unrelativistische Schrödingersche Wellengleichung.

§ 1. Behandlung der eindimensionalen Schrödingergleichung. Wir betrachten die Wellengleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = w(x)\,\psi, \tag{1}$$

auf die sich jede lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung zurückführen läßt. Bei der gewöhnlichen Schrödingergleichung für ein Teilchen mit der Masse m in einem Kraftfeld, wo die potentielle Energie durch $V(x)$ dargestellt wird, würde man haben

$$w(x) = \frac{8\pi^2 m}{h^2}(V(x) - E), \tag{2}$$

[1]) W. Pauli, Helv. Phys. Acta **5**, 180, 1932; vgl. auch O. Laporte, Phys. Rev. **42**, 340, 1932.

wobei E die Totalenergie des Teilchens bedeutet, während h die Plancksche Konstante bezeichnet.

Ein typisches Problem bei der Gleichung (1) besteht darin, auf Grund der Kenntnis von ψ und $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x$ für $x = x_0$ diese Größen für einen beliebigen Wert der Koordinate x zu bestimmen. Eine diesem Problem angemessene Form der Gleichung (1) bekommen wir, wenn wir eine zweikomponentige Wellenfunktion mit den Komponenten ψ und $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x$ einführen. Bezeichnen wir nunmehr diese zweikomponentige Wellenfunktion in der Diracschen Bezeichnungsweise einfach mit ψ, so können wir schreiben

$$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x} = Q(x)\,\psi \tag{3}$$

mit

$$Q(x) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ w(x) & 0 \end{pmatrix}. \tag{4}$$

Setzen wir

$$\psi(x) = S(x, x_0)\,\psi(x_0), \tag{5}$$

so gilt für die Transformationsfunktion $S(x, x_0)$ die Beziehung

$$S(x, x')\,S(x', x_0) = S(x, x_0). \tag{6}$$

Da ferner der Differentialgleichung zufolge

$$S(x + \Delta x, x) = 1 + \Delta x\,Q(x) = e^{Q(x)\Delta x}, \tag{7}$$

wo Δx einen unendlich kleinen Zuwachs von x bedeutet, so können wir $S(x, x_0)$ als unendliches Matrixprodukt darstellen

$$S(x, x_0) = \lim_{\Delta x = 0} \prod_{x_0}^{x} e^{Q(x)\Delta x}. \tag{8}$$

Diese Form der Transformationsfunktion, die eben das von Volterra eingeführte Produktintegral darstellt, erhält man natürlich unabhängig davon, ob Q gerade die Form (4) hat. Im Falle einer gewöhnlichen Differentialgleichung erster Ordnung, wo ψ nur eine Komponente hat und wo $Q(x)$ eine gewöhnliche Zahl ist, ergibt sich einfach

$$S(x, x_0) = e^{\int_{x_0}^{x} Q(x)\,\mathrm{d}x}, \tag{9}$$

und dasselbe gilt bei beliebiger Komponentenzahl von ψ, falls die $Q(x)$ für verschiedene x-Werte miteinander vertauschbar sind. Im allgemeinen ist dies jedoch keineswegs der Fall und das unendliche Produkt in (8) läßt sich nicht so einfach auf gewöhnliche Integration zurückführen. Bei jeder endlichen Teilung des Intervalls $x - x_0$ in Teilintervalle Δx läßt

sich die Multiplikation der Faktoren indessen nach den Regeln der Matrixrechnung ausführen, so daß der Ausdruck (8) vom prinzipiellen Standpunkt aus nicht so sehr viel komplizierter ist als der Ausdruck (9).

Wir wollen die Zerlegung des Intervalls $x - x_0$ in Teilintervalle etwas näher betrachten, indem wir annehmen, daß Q in einem Teilintervall konstant ist. Wir ersetzen mit anderen Worten die wirkliche Potentialkurve durch eine Treppe, deren Schritte wir sodann beliebig fein machen können. Wenn Q zwischen x und $x + a$ konstant ist, so haben wir nach (8)

$$S(x + a, x) = e^{aQ}. \tag{10}$$

Wir haben nun zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem $w(x)$ in dem betrachteten Intervall kleiner oder größer als Null ist. Wir beginnen mit ersterem Fall und setzen $w(x) = -s^2$ und also

$$Q = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -s^2 & 0 \end{pmatrix}. \tag{11}$$

Wir können den Ausdruck (10) für $S(x + a, x)$ vereinfachen, indem wir die Identität heranziehen

$$\begin{pmatrix} 0 & s^{-1} \\ -s & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s^{-1/2} & 0 \\ 0 & s^{1/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s^{1/2} & 0 \\ 0 & s^{-1/2} \end{pmatrix}. \tag{12}$$

Es folgt dann

$$Q = s \begin{pmatrix} s^{-1/2} & 0 \\ 0 & s^{1/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s^{1/2} & 0 \\ 0 & s^{-1/2} \end{pmatrix}, \tag{13}$$

und also

$$S(x + a, x) = \begin{pmatrix} s^{-1/2} & 0 \\ 0 & s^{1/2} \end{pmatrix} e^{\left(\begin{smallmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{smallmatrix}\right) as} \begin{pmatrix} s^{1/2} & 0 \\ 0 & s^{-1/2} \end{pmatrix}. \tag{14}$$

Da $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ sich bei der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion offenbar wie $\sqrt{-1}$ verhält, so können wir diesem Ausdruck auch die folgende Form geben:

$$S(x + a, x) = \begin{pmatrix} \cos as, & \frac{1}{s} \sin as \\ -s \sin as, & \cos as \end{pmatrix}. \tag{15}$$

Wir wollen nun annehmen, das Intervall zwischen x_0 und x sei in eine Anzahl von Teilintervallen zerlegt, deren Teilungspunkte wir mit $x_1, x_2, \ldots$ usw. bezeichnen. Innerhalb eines solchen Intervalls möge s konstant sein, zwischen x_0 und x_1 gleich s_0, zwischen x_1 und x_2 gleich s_1 usw.

Wir bezeichnen ferner die Phasen $(x_1 - x_0)\, s_0$, $(x_2 - x_1)\, s_1 \ldots$ mit $F_0, F_1 \ldots$ usw. Wir haben dann

$$S(x, x_0) = \prod_{x_0}^{x} S(x_{n+1}, x_n)$$

$$= \begin{pmatrix} s^{1/2} & 0 \\ 0 & s^{-1/2} \end{pmatrix} \cdots e^{\left(\begin{smallmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{smallmatrix}\right) F_1} \begin{pmatrix} (s_0/s_1)^{1/2} & 0 \\ 0 & (s_1/s_0)^{1/2} \end{pmatrix} e^{\left(\begin{smallmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{smallmatrix}\right) F_0} \cdot \begin{pmatrix} s_0^{-1/2} & 0 \\ 0 & s_0^{1/2} \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Wir wollen den Teilfaktor

$$\begin{pmatrix} (s_{n-1}/s_n)^{1/4} & 0 \\ 0 & (s_n/s_{n-1})^{1/4} \end{pmatrix} e^{\left(\begin{smallmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{smallmatrix}\right) F_n} \begin{pmatrix} (s_n/s_{n+1})^{1/4} & 0 \\ 0 & (s_{n+1}/s_n)^{1/4} \end{pmatrix}$$

des Produkts (16) etwas näher betrachten, indem wir gleichzeitig annehmen, daß die Intervalle infinitesimal und alle gleich Δx werden. Wenn wir die Koordinate x_n nunmehr mit x bezeichnen, so gilt

$$\frac{s_{n-1}}{s_n} = 1 - \Delta x \frac{s'}{s}, \quad \frac{s_{n+1}}{s_n} = 1 + \Delta x \frac{s'}{s}, \quad F_n = s \Delta x,$$

wo s die ursprüngliche als differentierbar gedachte Funktion $s(x)$ bedeutet, die durch die Treppenkurve approximiert wurde und $s' = \mathrm{d}s/\mathrm{d}x$ ist. Der fragliche Faktor wird also gleich

$$1 + \Delta x \begin{pmatrix} -\frac{s'}{2s}, & s \\ -s, & \frac{s'}{2s} \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Um den relativen Einfluß der verschiedenen Teile dieses Ausdrucks zu beurteilen, können wir ihn auf Diagonalform transformieren und den Einfluß der verschiedenen Glieder auf die Diagonalterme untersuchen. Diese Diagonalterme bekommen wir leicht, wenn wir das Quadrat des Faktors von Δx in dem betreffenden Ausdruck bilden. Es gilt nämlich

$$\begin{pmatrix} -\frac{s'}{2s}, & s \\ -s, & \frac{s'}{2s} \end{pmatrix}^2 = \left\{ s^2 - \left(\frac{s'}{2s}\right)^2 \right\} \begin{pmatrix} -1, & 0 \\ 0, & -1 \end{pmatrix}. \quad (18)$$

Die oben erwähnte quasimechanische Approximationsmethode ergibt sich nun, wenn der Zuwachs von s verhältnismäßig so schwach ist, daß die Größe $(s'/2s)^2$ gegenüber von s^2 vernachlässigt werden kann. Da $\lambda = 2\pi/s$ offenbar die Wellenlänge an der betrachteten Stelle ist, so bedeutet dies, daß das Quadrat der relativen Wellenlängenänderung auf

$1/4\,\pi$-tel Wellenlänge gegenüber Eins vernachlässigt wird. Mit dieser Annäherung können wir den Ausdruck (17) durch

$$1 + \Delta x \begin{pmatrix} 0 & s \\ -s & 0 \end{pmatrix}$$

ersetzen, was darauf hinausläuft, daß wir in (16) alle Faktoren

$$\begin{pmatrix} (s_n/s_{n+1})^{1/2} & 0 \\ 0 & (s_{n+1}/s_n)^{1/2} \end{pmatrix}$$

wegstreichen. Durch Grenzübergang zu unendlich kleinen Intervallen bekommen wir dann einfach

$$S(x, x_0) = \begin{pmatrix} s^{-1/2} & 0 \\ 0 & s^{1/2} \end{pmatrix} e^{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \int_{x_0}^{x} s\,\mathrm{d}x} \begin{pmatrix} s_0^{1/2} & 0 \\ 0 & s_0^{-1/2} \end{pmatrix} \tag{19}$$

oder

$$S(x, x_0) = \begin{pmatrix} (s_0/s)^{1/2} \cos F, & (s\,s_0)^{-1/2} \sin F \\ -(s\,s_0)^{1/2} \sin F, & (s/s_0)^{1/2} \cos F \end{pmatrix}, \quad \text{wo} \quad F = \int_{x_0}^{x} s\,\mathrm{d}x, \tag{20}$$

was eben dem bekannten Ausdruck für die quasimechanische Näherungsmethode entspricht.

Die große Verwendbarkeit des Ausdrucks (20) beruht wesentlich darauf, daß er sehr wohl auch dann eine gute Näherung darstellen kann, wenn s wesentlich von s_0 verschieden ist, was offenbar um so eher der Fall sein kann, als die Vernachlässigung von der *zweiten Größenordnung* in

$$\left|\frac{s'}{2\,s}\right| = \frac{1}{4\,\pi} \left|\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}x}\right|$$

ist.

Wenn umgekehrt s in einem Gebiet so klein ist, daß wir s^2 gegenüber von $(s'/2\,s)^2$ vernachlässigen können, so dürfen wir in (16) die Faktoren $e^{\left(\begin{smallmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{smallmatrix}\right) F_n}$ vernachlässigen, und es folgt einfach

$$S(x, x_0) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{21}$$

Diese Formel gibt streng das Verhalten der Wellenfunktion an einer Sprungstelle des Potentials wieder, wo sie der wohlbekannten Stetigkeitsbedingung entspricht, die wir auch implizite bei der Ableitung von (16) benutzt haben; aber ebenso wie es bei der Anwendung von (20) sehr wohl erlaubt sein kann, daß s von s_0 wesentlich verschieden ist, so darf (21) auch dann mit guter Annäherung angewandt werden, wenn $\int_{x_0}^{x} s\,dx$ einen mit Eins vergleichbaren Wert hat.

Wie man sieht, ist die hier gegebene Darstellung der beiden entgegengesetzten Näherungsmethoden der Störungstheorie der Berechnung von Energieeigenwerten analog, wo man zeigt, daß in erster Näherung nur die Diagonalglieder der Störungsfunktion für die Eigenwerte in Betracht kommen. Im nächsten Paragraphen werden wir auf die ganze Fragestellung von etwas allgemeineren Gesichtspunkten aus zurückkommen, aber erst soll hier kurz auf den aperiodischen Fall, wo $w(x) > 0$ ist, eingegangen werden.

Wir können dann $w = r^2$ setzen, so daß $Q = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ r^2 & 0 \end{pmatrix}$ wird. Ähnlich wie oben bekommen wir dann, wenn Q zwischen x und $x + a$ konstant ist:

$$S(x + a, x) = \begin{pmatrix} r^{-1/2} & 0 \\ 0 & r^{1/2} \end{pmatrix} e^{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} a r} \begin{pmatrix} r^{1/2} & 0 \\ 0 & r^{-1/2} \end{pmatrix}, \tag{22}$$

oder da

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$S(x + a, x) = \begin{pmatrix} \cosh a r, & \frac{1}{r} \sinh a r \\ r \sinh a r, & \cosh a r \end{pmatrix}, \tag{23}$$

wo cosh und sinh die bekannten hyperbolischen Funktionen bezeichnen. Ähnlich wie oben ergibt sich nun die quasimechanische Näherung, wenn r veränderlich ist, aber so schwach, daß $(r'/2\,r^2)^2$ gegenüber Eins vernachlässigt werden kann. Es ergibt sich dann

$$S(x, x_0) = \begin{pmatrix} (r_0/r)^{1/2} \cosh F, & (r\,r_0)^{-1/2} \sinh F \\ (r\,r_0)^{1/2} \sinh F, & (r/r_0)^{1/2} \cosh F \end{pmatrix}, \quad \text{wo} \quad F = \int_{x_0}^{x} r \, \mathrm{d}x. \tag{24}$$

Wenn umgekehrt $(r'/2\,r^2)^2 \gg 1$, so erhält man auch hier den Ausdruck (21) für $S(x, x_0)$.

§ 2. Die quasimechanische Näherung als erster Schritt eines Rekursionsverfahrens. Wir wollen hier das Problem des vorigen Paragraphen von einem etwas anderen Gesichtspunkt aus in Angriff nehmen, der auch die eindimensionale Diracsche Wellengleichung umfaßt. Betrachten wir zu diesem Zweck wieder die Gleichung (3), aber setzen wir jetzt

$$Q = \alpha \left\{ u(x) + \beta v(x) \right\}, \quad \text{wo} \quad \alpha\beta = -\beta\alpha, \quad \alpha^2 = \beta^2 = 1, \tag{25}$$

so folgt

$$Q^2 = u^2 - v^2,$$

und wir haben es wieder mit einem periodischen oder aperiodischen Fall zu tun, je nachdem $u^2 - v^2 < 0$ oder $u^2 - v^2 > 0$ ist. Da $(\alpha\beta)^2 = -1$,

so können wir im ersteren Falle Q durch eine reelle, kanonische Transformation in eine mit $\alpha\beta$ proportionale Größe, im letzteren Fall in eine mit α proportionale Größe verwandeln.

Es seien U und U^{-1} zwei zueinander reziproke Größen, mit deren Hilfe wir Q einer kanonischen Transformation unterwerfen wollen. Setzen wir $\psi = U\varphi$, so ergibt sich für φ die Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} = P\varphi, \tag{26}$$

wo

$$P = U^{-1}Q\,U - U^{-1}\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}\,. \tag{27}$$

Betrachten wir nun zuerst den Fall, daß $u^2 - v^2 < 0$, wobei wir α und β so wählen können, daß $v - u$ und $v + u$ beide > 0 sind; dann können wir setzen

$$U = \beta e^{\beta\xi}, \qquad U^{-1} = \beta e^{-\beta\xi}, \tag{28}$$

wo ξ eine gewöhnliche Zahl bedeutet. Wir verlangen nun, daß

$$\beta e^{-\beta\xi}\alpha(u + \beta v)\beta e^{\beta\xi} = \sqrt{v^2 - u^2}\cdot\beta\alpha \tag{29}$$

oder

$$(\beta u + v)e^{2\beta\xi} = \sqrt{v^2 - u^2}$$

sei. Da β die Eigenwerte $+1$ und -1 hat, so sieht man leicht, daß

$$\beta u + v = \sqrt{v^2 - u^2}\, e^{\frac{\beta}{2}\log\frac{v+u}{v-u}},$$

ist, so daß wir setzen können:

$$\xi = \frac{1}{4}\log\frac{v-u}{v+u}, \tag{30}$$

woraus sich dann ergibt

$$U^{-1}\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x} = \beta e^{-\beta\xi}\beta\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}x}\beta e^{\beta\xi} = \frac{\beta}{4}\,\frac{d}{\mathrm{d}x}\log\frac{v-u}{v+u}. \tag{31}$$

Wir können also schreiben:

$$P = \beta(u_1 + \alpha v_1), \tag{32}$$

wo

$$u_1 = \frac{1}{4}\,\frac{d}{\mathrm{d}x}\log\frac{v+u}{v-u}, \qquad v_1 = \sqrt{v^2 - u^2}. \tag{33}$$

Um (32) noch näher an die ursprüngliche Gleichung (25) anzuschließen, können wir noch eine kanonische Transformation mittels der Transformationsfunktion $W = \alpha + \beta/\sqrt{2}$ ausführen, wodurch α und β miteinander vertauscht werden. Da die resultierende Gleichung dann formal mit (25)

übereinstimmt, so können wir offenbar die betrachtete Transformation als den ersten Schritt eines Rekursionsverfahrens ansehen, bei welchem

$$\frac{\mathrm{d}\varphi_n}{\mathrm{d}x} = P_n \varphi_n, \qquad \varphi_{n-1} = U_{n-1} W \varphi_n \tag{34}$$

mit

$$P_n = \alpha (u_n + \beta v_n) \tag{35}$$

ist, wobei

$$u_{n+1} = \frac{1}{4} \frac{d}{\mathrm{d}x} \log \frac{v_n + u_n}{v_n - u_n} \quad \text{und} \quad v_{n+1} = \sqrt{v_n^2 - u_n^2} \tag{36}$$

und wo

$$W = \frac{\alpha + \beta}{\sqrt{2}}. \tag{37}$$

Weiter gilt

$$U_n = \beta e^{\beta \xi_n} = \frac{1}{2}(1+\beta)\left(\frac{v_n - u_n}{v_n + u_n}\right)^{1/4} - \frac{1}{2}(1-\beta)\left(\frac{v_n + u_n}{v_n - u_n}\right)^{1/4}. \tag{38}$$

Hierbei ist

$$\varphi_0 = \psi, \quad P_0 = Q = \alpha (u + \beta v). \tag{39}$$

Die Bedingung für die Anwendbarkeit des beschriebenen Verfahrens ist, daß für alle n $u_n^2 < v_n^2$. Wenn für ein bestimmtes n $u_n/v_n = \text{const}$ ist, so bricht das Rekursionsverfahren ab, weil dann nach (36) u_{n+1} verschwindet und $v_{n+2} = v_{n+1}$ wird. Dann kann man aber auch unmittelbar die Differentialgleichung integrieren. Setzen wir nämlich

$$\varphi_n(x) = T_n(x, x_0)\, \varphi_n(x_0), \tag{40}$$

so hat man

$$T_n(x, x_0) = U_n(x)\, W\, T_{n+1}(x, x_0)\, W\, U_n^{-1}(x_0) \tag{41}$$

und

$$T_{n+1}(x, x_0) = e^{\alpha\beta \int_{x_0}^{x} v_{n+1}\, \mathrm{d}x} = \cos \int_{x_0}^{x} v_{n+1}\, \mathrm{d}x + \alpha\beta \sin \int_{x_0}^{x} v_{n+1}\, \mathrm{d}x. \tag{42}$$

In den typischen Fällen werden die Größen u_n bei wachsendem n rasch abnehmen, und man bekommt eine mehr oder weniger gute Näherung, wenn man bei einem bestimmten n die Größe u_n vernachlässigt, was in den Eigenwerten von P_n einen relativen Fehler von der Größenordnung $(u_n/v_n)^2$ bedeutet. Hierdurch wird die Differentialgleichung für φ_n integrabel, und wir bekommen eine Verallgemeinerung der quasimechanischen Näherung, die, wie das ganze eben entwickelte Rekursionsverfahren, der von Wentzel und Brillouin gegebenen Reihenentwicklung von $h \log \psi$ nach Potenzen von h nahesteht, ohne damit äquivalent zu sein. Außer daß dies Verfahren wohl die natürlichste Fortsetzung der physikalisch

einleuchtenden quasimechanischen Näherung bilden dürfte, bietet es den Vorteil, die Transformationsmatrix $S(x, x_0)$ explizit zu liefern.

Eine etwas andere Näherungslösung, die manchmal vorteilhaft sein dürfte, bekommt man durch Verallgemeinerung des in § 1 erwähnten Zerlegens der Potentialkurve in kleine Stücke mit praktisch konstantem Q. Man kann etwa bei der Gleichung für φ_n das Intervall $x_0 - x_1$ in kleinere Intervalle zerlegen und in jedem Teilintervall u_n durch $\varkappa v_n$ ersetzen, wo $\varkappa$ den über das fragliche Intervall gebildeten Mittelwert

$$\varkappa = \frac{\int u_n \, \mathrm{d}\, x}{\int v_n \, \mathrm{d}\, x} \tag{43}$$

bedeutet. Es ändert sich $\varkappa$ und auch $\varkappa v_n$ also sprungweise von Intervall zu Intervall. Durch Umkehr der Formeln (33) hat man dann

$$u_{n-1} = v_n \sinh f_n, \qquad v_{n-1} = v_n \cosh f_n, \tag{44}$$

wo

$$\frac{\mathrm{d} f_n}{\mathrm{d}\, x} = 2\, u_n \tag{45}$$

ist. Definieren wir nun für jedes Intervall neue Größen $\bar{u}_{n-1}$, $\bar{v}_{n-1}$ und $\bar{f}_n$, indem wir in den Formeln u_n durch $\varkappa v_n$ ersetzen, so können wir

$$\bar{f}_n(x) = f_n^0 + 2 \int_{x_0}^{x} \varkappa\, v_n \, \mathrm{d}\, x \tag{46}$$

bilden, wo f_n^0 der Wert von f_n für $x = x_0$ sein soll, der nach (44) mit u_{n-1}/v_{n-1} für $x = x_0$ zusammenhängt. Obgleich $\varkappa$ springt, bleibt, wie man sieht, $\overline{f_n(x)}$ auch an den Sprungstellen stetig, und zwar hat man der Definition von $\varkappa$ zufolge bei jeder Sprungstelle $\bar{f}_n = f_n$, und Entsprechendes gilt von $\bar{u}_{n-1}$ und $\bar{v}_{n-1}$. Wir haben also u_{n-1} und v_{n-1} durch gewisse andere stetige Funktionen ersetzt, die an allen Intervallgrenzen mit den ursprünglichen Funktionen übereinstimmen, wobei die Differentialgleichung, die man erhält, wenn man in der Gleichung für φ_{n-1} die Größen u_{n-1} und v_{n-1} durch $\bar{u}_{n-1}$ und $\bar{v}_{n-1}$ ersetzt, ohne weiteres integrierbar ist.

Wir wollen nun zeigen, daß unsere Betrachtungen diejenigen des vorigen Paragraphen als Spezialfall enthalten. Setzen wir

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \beta = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{47}$$

so sind die Bedingungen (25) für α und β erfüllt, und es folgt

$$Q = \begin{pmatrix} 0, & u + v \\ u - v, & 0 \end{pmatrix}, \tag{48}$$

so daß wir mit

$$u = \frac{1+w}{2}, \qquad v = \frac{1-w}{2} \tag{49}$$

den Ausdruck (4) für Q bekommen. Nehmen wir nun $-w = s^2 > 0$ an, so folgt nach (32) und (33)

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} = P\varphi, \qquad P = \begin{pmatrix} \frac{s'}{2s}, & -s \\ s, & -\frac{s'}{2s} \end{pmatrix}, \tag{50}$$

und wenn wir $u_1 = -s'/2s$ vernachlässigen:

$$\varphi(x) = T(x, x_0)\,\varphi(x_0) \quad \text{mit} \quad T(x, x_0) = e^{\beta\alpha\int_{x_0}^{x} v_1\,\mathrm{d}x},$$

und also

$$S(x, x_0) = \beta\, e^{\beta\xi(x)}\, e^{\beta\alpha\int_{x_0}^{x} v_1\,\mathrm{d}x}\, \beta\, e^{-\beta\xi(x_0)},$$

oder nach (30)

$$S(x, x_0) = \begin{pmatrix} s^{-1/2} & 0 \\ 0 & s^{1/2} \end{pmatrix} e^{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\int_{x_0}^{x} s\,\mathrm{d}x} \begin{pmatrix} s_0^{1/2} & 0 \\ 0 & s_0^{-1/2} \end{pmatrix},$$

welches eben die Formel (19) ist.

Wir betrachten demnächst Diracs relativistische Wellengleichung

$$\left\{\frac{E-V}{c} - \frac{ih}{2\pi}\gamma\frac{d}{\mathrm{d}x} + \delta mc\right\}\psi = 0, \tag{51}$$

wo γ und δ Matrizen sind, die entsprechende Bedingungen erfüllen sollen, wie sie für α und β in (25) gegeben sind. Wir können diese Gleichung auf die Form (25) bringen, indem wir beide Seiten mit $2\pi i/h\gamma$ multiplizieren und alle Glieder, ausgenommen $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x$, auf die rechte Seite schaffen. Setzen wir

$$\alpha = i\delta\gamma, \quad \beta = \delta, \tag{52}$$

wo α und β, wie man leicht sieht, ebenfalls die Beziehungen (25) erfüllen, so folgt

$$Q = \frac{2\pi}{h}\alpha\left(mc + \beta\frac{E-V}{c}\right). \tag{53}$$

Mit

$$u = \frac{2\pi mc}{h}, \qquad v = \frac{2\pi}{hc}(E-V) \tag{54}$$

nimmt Q folglich die Form (25) an. Die oben entwickelte Methode läßt sich also unmittelbar auf die eindimensionale Diracsche Gleichung anwenden. Es ergibt sich sofort für v_1 der zu erwartende Wert, nämlich

$$v_1 = \frac{2\pi}{h}\sqrt{\left(\frac{E-V}{c}\right)^2 - m^2c^2}. \tag{55}$$

Es sei hervorgehoben, daß man in der Diracschen Theorie, z. B. bei dem Zentralfeldproblem, auch eindimensionalen Wellengleichungen begegnet, die nicht zu dem Typus (25) gehören, wo Q jedoch immer noch als Matrix mit zwei Zeilen und Säulen dargestellt werden kann. Auch für solche Gleichungen kann ein dem obigen ähnliches Rekursionsverfahren entwickelt werden, worauf wir hier jedoch nicht eingehen wollen.

Wir wollen nun auch den Fall betrachten, daß $u^2 > v^2$ ist, und wo wir voraussetzen können, daß $u+v$ und $u-v$ beide positiv sind. Mittels einer reellen Transformationsfunktion $U = e^{\beta\xi}$ können wir dann $U^{-1}QU$ gleich $\alpha\sqrt{u^2-v^2}$ machen. Ähnlich wie vorhin ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}\varphi_1}{\mathrm{d}t} = P_1\varphi_1, \quad \text{wo} \quad P_1 = \alpha u_1 + \beta v_1 \quad \text{und} \quad U\varphi_1 = \psi \tag{56}$$

mit

$$u_1 = \sqrt{u^2-v^2} \quad \text{und} \quad v_1 = \frac{1}{4}\frac{d}{\mathrm{d}x}\log\frac{u+v}{u-v}, \tag{57}$$

während

$$U = e^{\beta\xi} = \frac{1}{2}(1+\beta)\left(\frac{u-v}{u+v}\right)^{1/4} + \frac{1}{2}(1-\beta)\left(\frac{u+v}{u-v}\right)^{1/4} \tag{58}$$

ist.

Durch eine weitere Transformation mittels $U_1 = e^{\alpha\beta\xi_1}$ können wir $U_1^{-1}P_1U_1$ gleich $\alpha\sqrt{u_1^2+v_1^2}$ machen. Wir bekommen dadurch eine Gleichung von demselben Typus wie die ursprüngliche Gleichung, nämlich

$$\frac{\mathrm{d}\varphi_2}{\mathrm{d}x} = P_2\varphi_2, \quad \text{wo} \quad P_2 = \alpha(u_2+\beta v_2), \quad \varphi_2 = u_1^{-1}\varphi_1 = u_1^{-1}u^{-1}\psi, \tag{59}$$

während

$$u_2 = \sqrt{u_1^2+v_1^2}, \qquad v_2 = -\frac{u_2}{2v_1}\frac{d}{\mathrm{d}x}\left(\frac{u_1}{u_2}\right) \tag{60}$$

und

$$U_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{1+\frac{u_1}{u_2}} - \alpha\beta\sqrt{1-\frac{u_1}{u_2}}\right) \tag{61}$$

ist. Wir können folglich wieder ein Rekursionsverfahren anwenden von ähnlicher Art wie das oben beschriebene, wobei jede Gleichung mit geradem n vom Typus (25) ist, während die ungeraden Gleichungen vom Typus (56)

sind. Hierbei ist es nur notwendig, daß für alle geraden n-Werte $u^2 > v^2$ ist. Wie man sieht, kann es sehr wohl vorkommen, daß für gewisse n $u^2 < v^2$ wird, während für andere n $u^2 > v^2$ ist: Man wird dann ein Verfahren anwenden können, das ein Gemisch der beiden beschriebenen Verfahren bildet. Im allgemeinen wird ein Umschwung nur bei niedrigen n-Werten eintreten, da bei dem ersten Verfahren die u mit wachsendem n gewöhnlich rasch abnehmen, während bei dem zweiten Verfahren Entsprechendes von den v gilt.

Wir wollen nun annehmen, daß für irgendeinen n-Wert die Größe v verschwindet oder u gegenüber vernachlässigt werden kann. Es handelt sich dann um die Integration einer Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} = P\varphi \quad \text{mit} \quad P = \alpha u.$$

Setzen wir

$$\varphi(x) = T(x, x_0)\, \varphi(x_0),$$

so hat man

$$T(x, x_0) = e^{\alpha \int_{x_0}^{x} u \,\mathrm{d}x} = \cosh \int_{x_0}^{x} u \,\mathrm{d}x + \alpha \sinh \int_{x_0}^{x} u \,\mathrm{d}x.$$

Ebenso wie in dem vorigen Fall bedeutet ein konstantes u/v für einen bestimmten n-Wert das Abbrechen des Rekursionsverfahrens, weil dann, wie man sieht, das folgende v verschwindet.

Stockholm, Stockholms Högskolas mekaniska institut, Dezember 1932.

Rekristallisation und Verfestigung von Aluminium bei plastischer Torsion.

Von **A. E. van Arkel** und **M. G. van Bruggen** in Eindhoven (Holland).

[Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven (Holland).]

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1932.)

An feinkörnigen Aluminiumstäbchen wurden Torsionsversuche ausgeführt. Dabei zeigte sich, daß die Torsion eine teilweise umkehrbare Erscheinung ist. Bei Hin- und Rücktorsion tritt infolge dieser partiellen Umkehrbarkeit bei der Rekristallisation ein Maximum in der Kristallgröße bei einem bestimmten Wert der Rücktorsion ein. Dies Maximum fällt mit einem Minimum der Verfestigung zusammen und zwar der Verfestigung in der Richtung der Torsionsachse. Bei der Torsion polykristalliner Aluminiumstäbchen wird eine elastische Nachwirkung gefunden. Meistens zeigen auch Einkristalle diese elastische Nachwirkung. Es gibt aber auch Einkristalle, die eine elastische Nachwirkung nur bei Torsion und Rückdrehung zeigen; der Unterschied hängt wohl mit der Orientierung zusammen. Vom Verhältnis der Torsion zur Rücktorsion hängt es nun ab, ob die Kristallgröße nach Hin- und Rücktorsion größer oder kleiner ist als bei alleiniger Torsion.

Schon früher[1]) wurde von uns die Hypothese aufgestellt, daß die Gitterstörungen, die bei der Verformung auftreten, sowohl die Verfestigung als auch die Rekristallisation bedingen, und daß man also, als Maß für die Zahl der Kristalle, die sich nach der Verformung einer Metallprobe bei der Rekristallisation bilden, unmittelbar die eingetretene Verfestigung nehmen kann. Es zeigte sich, daß feinkörnige Aluminium- oder Zinnproben verschiedener Korngröße bei der Rekristallisation nach Dehnung nur dann eine gleiche Anzahl Kristalle bilden, wenn die Verformung so geleitet wird, daß gleiche Verfestigung eintritt.

Nun beschreibt aber J. Czochralski[2]) einen Versuch, der mit dieser Auffassung nicht im Einklang ist. Czochralski findet nämlich, daß sich in einem Aluminium-Einkristallstab, der nur in einer Richtung tordiert ist, nach der Rekristallisation mehr Kristalle ausbilden als bei einem Stab, der genau soweit tordiert ist, dann aber wieder zurückgedreht wird. Wenn unsere Regel, daß die Zahl der sich bildenden Kristalle immer mit der eingetretenen Verfestigung parallel geht, richtig wäre, so würde man aus diesem Versuch schließen müssen, daß die Gitterstörungen, die durch

[1]) A. E. van Arkel u. M. G. van Bruggen, ZS. f. Phys. **42**, 795, 1927

[2]) J. Czochralski, Proc. First Int. Congr. Appl. Mechanics, Delft 1924, S. 77.

plastische Torsion eines Aluminiumkristalls entstehen, durch Torsion in der entgegengesetzten Richtung zum Teil wieder rückgängig gemacht werden können und daß bei dieser Zurückdrehung auch die Verfestigung gegen Torsion abnimmt, was aber nicht der Fall ist.

Einen ähnlichen Versuch beschreibt Polanyi[1]). Hier wird ein Al-Kristall gebogen und zurückgebogen.

Wir wollen jetzt noch einige weitere Versuche beschreiben, um mehr Klarheit in die Rekristallisation, nach plastischer Torsion, zu bringen. Es wird sich dabei zeigen, daß die Verhältnisse noch komplizierter sind als vermutet wurde.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir zunächst Stäbchen aus einem feinkörnigen Aluminium, von solcher Länge, daß immer ein Stück von genau 8 cm tordiert wurde. Vier Stäbchen wurden auf verschiedene Weise tordiert und die Kristallgröße nach der Rekristallisation bestimmt. In Tabelle 1 ist mit einem +-Zeichen die Torsion in einer Richtung, mit einem —-Zeichen der Winkel der Rücktorsion angegeben.

Tabelle 1.

	Torsion	Zahl der Kristalle pro cm in der Längsrichtung
A	+ 180°	1,8
B	+ 180 — 180°	1
C	+ 360	10
D	+ 360 — 360	5

Wenn man nach der obengenannten Regel aus der Kristallgröße nach Rekristallisation direkt die Verfestigung vor der Rekristallisation ableiten könnte, so würde sofort folgen, daß, was die Rekristallisation in den Oberflächenschichten der Stäbe anbelangt, die Torsion jedenfalls teilweise um-

Tabelle 2.

Torsion	Zahl der Kristalle pro cm in der Längsrichtung	
+ 360° — 0°	36	
360 — 10	26	
360 — 25	18	
360 — 50	16	
360 — 80	14	
360 — 120	12	— max. Kristallgröße
360 — 180	16	
360 — 280	20	
360 — 360	24	

[1]) M. Polanyi, Die Naturwissensch. **19**, 505, 1931.

kehrbar sein muß, d. h. daß durch eine Rückdrehung die durch die Torsion entstandenen Gitterstörungen zum Teil wieder verschwinden, weil bei vollständiger Unumkehrbarkeit $B = C$ sein sollte. Es sind weiter die Kristalle im Stäbchen B größer als diejenigen in A, die in D größer als in C, andererseits ist aber die Umkehrbarkeit gar nicht vollständig, da das Stäbchen D nach der Rekristallisation viel kleinere Kristalle aufweist als das Stäbchen A. Es ist also höchstens eine teilweise Umkehrbarkeit vorhanden. Das nämliche gilt auch bei Torsion bei größeren Winkeln, wie z. B. aus der Tabelle 2 hervorgeht.

Es ist nun wahrscheinlich so, daß man noch die am meisten vollständige Umkehrbarkeit beim Anfang der Rücktorsion erwarten kann.

In Übereinstimmung mit dieser Erwartung sehen wir, wie bei der Rekristallisation nach einer bestimmten Torsion und darauffolgenden Rücktorsion, mit zunehmender Rückdrehung die Zahl der Kristalle zuerst abnimmt und dann wieder ansteigt (Tabelle 2). Man bekommt also den Eindruck, daß in den ersten Stadien, also bei kleinen Rückdrehungen, die Rückdrehung die Gitterstörungen aufhebt, während in den weiteren Stadien durch die Rückdrehung selbst wieder neue Störungen eintreten. Das gleiche Resultat erhielten wir bei Versuchen, bei denen die erste Drehung 90 bzw. 720° war.

Wenn man einen zylindrischen Stab tordiert, so wird eine beschreibende Linie von der Länge l_0 auf

$$l = l_0 \left\{1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\Theta r}{l}\right)^2\right\}$$

ausgedehnt, wo l_0 und r Länge bzw. Radius des Stabes, Θ den Torsionswinkel vorstellen. Es fragt sich nun, ob bei dieser Art der Dehnung das Material in den Oberflächenschichten dieselbe Verfestigung wie bei einer gleich großen Dehnung erleidet.

Einige Stäbe, 4 cm lang und 3 mm dick, werden über verschiedene Winkel tordiert und daraus die Dehnung in eine beschreibende Linie be-

Tabelle 3.

ϑ	Δl in %	Zahl der Kristalle pro cm	
		bei Torsion	bei Dehnung
60°	0,3	3	—
120	1,2	11	1
180	2,7	19	2
240	4,5	35	6
300	7,0	45	11
360	10,0	100	20

rechnet. Dann wurden einige andere, aber aus genau demselben Material hergestellte Stäbe, soweit gedehnt, daß die Dehnung der berechneten Dehnung bei den tordierten Kristallen gleich war.

Aus dieser Tabelle kann man ablesen, daß die Deformation, die durch Torsion entsteht, viel stärkere Störungen als eine gleich große Dehnung verursacht.

Bei der Torsion werden natürlich die Oberflächenschichten am meisten deformiert und das Zentrum bleibt unangegriffen. Das Innere der Stäbe sieht also nach der Rekristallisation ganz anders aus als das Äußere. In Fig. 1 sehen wir, wie durch die Rückdrehung der Kern, der wenig deformiert

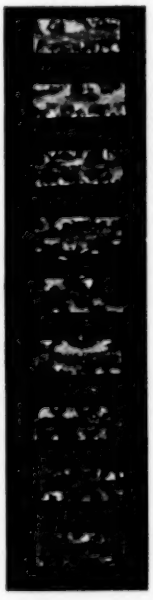


Fig. 1.

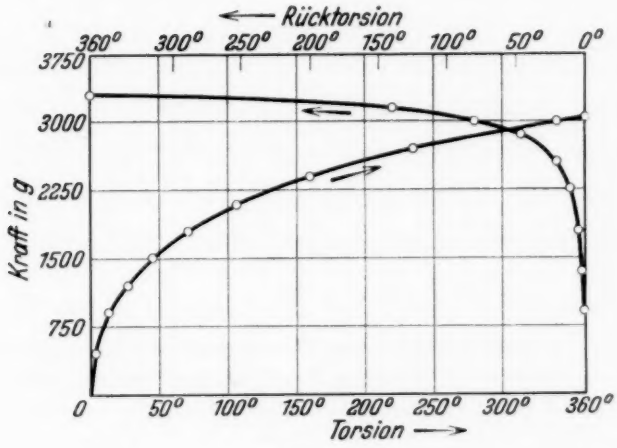


Fig. 2.

ist und also nur sehr langsam oder gar nicht rekristallisiert, mit zunehmender Rückdrehung immer größer wird. Das Maximum in der Kristallgröße tritt also zuerst in den Oberflächenschichten auf, weil hier die Verfestigung durch die Rücktorsion am ersten einsetzt. Bei den weniger deformierten Schichten um den Kern herum bleibt die Rückdrehung noch länger die reversible Umkehrung der Torsion.

Nun ist aber im Minimum der Kristallgröße die Verfestigung gegen Torsion bestimmt kein Minimum. Zwar ist die Kraft, die für die erste Rückdrehung notwendig ist, sehr viel kleiner als diejenige, die für die weitere Drehung in der ursprünglichen Richtung notwendig sein würde, aber bei weiterer Rückdrehung steigt die Kraft sehr schnell an, so daß bald die Kraft, die für die Rücktorsion notwendig ist, schon größer wird

als diejenige, welche für die Drehung in der ursprünglichen Richtung notwendig war, wie aus Fig. 2 deutlich zu sehen ist, wo die Kurven die Torsionskraft als Funktion des Torsionswinkels angeben. Die Rücktorsion hebt Spannungen, die bei der ersten Torsion entstanden sind, teilweise auf, hat aber andererseits auch wieder das Auftreten anderer, innerer Spannungen zur Folge. Zwischen Keimzahl und Verfestigung in der Torsionsrichtung ist kein Parallelismus vorhanden.

Wir können uns aber auch die Frage vorlegen, ob durch diese Hin- und Rücktorsion vielleicht auch die Verfestigung in einer dritten Richtung, und zwar in der Richtung der Torsionsachse, beeinflußt wird, und zwar können wir diese Verfestigung, indem wir das Stäbchen nach der Torsion und Rücktorsion in seiner Längsrichtung dehnen, bestimmen. Die erreichte Verfestigung in der Längsrichtung messen wir nun so, daß wir die Dehnung, die die Stäbchen aufweisen, bestimmen, nachdem sie bis zur selben Spannung pro Quadratzentimeter belastet wurden.

Nun zeigt sich, daß tatsächlich ein Minimum der Verfestigung gegen Dehnung vorhanden ist, und zwar liegt dies an der Stelle, wo nach der Rekristallisation das Maximum der Korngröße auftritt. Nach der Torsion gehen also Kristallzahl und Dehnungsverfestigung in der Richtung der Torsionsachse wieder parallel.

Tabelle 4.

Torsion	Kristallzahl	Dehnung
+ 360°	36	2,5 %
360 — 90°	15 (min.)	8 (max.)
360 — 180	16	6,5
360 — 270	20	4,5
360 — 360	24	2

Die Belastung war hier immer 110 kg pro mm².

Durch die Dehnung kommen wieder alle Stäbchen in den gleichen Verfestigungszustand und nach der Dehnung finden wir nach Rekristallisation in allen Stäbchen, im Einklang mit der Verfestigungsregel, eine (nahezu) gleiche Kristallgröße.

Versuche mit Einkristallen ergaben ähnliche Resultate. Um mögliche Orientierungseinflüsse auszuschließen, wurden alle Stäbchen einer Serie aus einem einzigen Kristall geschnitten. Diese großen Kristalle, 3,5 mm im Durchmesser und bis 50 cm lang, wurden so hergestellt, daß ein schwach

gedehnter Aluminiumstab bei einer Temperatur von 600° sehr langsam durch einen Ofen gezogen wurde. Die Orientierung der Stabachse in den untersuchten Kristallen zeigt Fig. 3. Werden derartige Kristalle tordiert und dann zurückgedreht, so findet man nach Rekristallisation ein Maximum der Kristallgröße, wieder in Übereinstimmung mit den Versuchen von Czochralski. Die Verfestigung gegen Torsion hat dabei nicht abgenommen: man findet aber bei jener Rücktorsion, die nach Rekristallisation ein Maximum der Kristallgröße gibt, ein Minimum der Verfestigung gegen Dehnung in der Richtung der Torsionsachse, wie aus folgenden Tabellen 5 bis 7 hervorgeht.

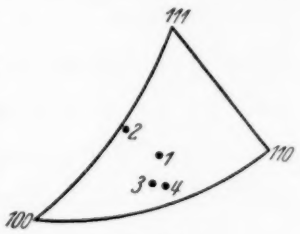


Fig. 3.

Tabelle 5. Kristall Nr. 1.

Torsion 180°. Höchstspannung bei der Dehnung 6,2 kg/mm².

Rückdrehung	Dehnung in %	
0°	6,5	
36	9,0	
72	9,5	
108	10,5	Minimum der Verfestigung
144	10	
180	9	

Die Stäbchen wurden alle bis zur gleichen Spannung gedehnt.

Tabelle 6. Kristall Nr. 2.

Torsion 360°. Höchstspannung bei der Dehnung 8 kg/mm².

Rückdrehung	Dehnung in %	
0°	5,5	
90	6,5	Minimum
180	3,5	
360	1	

An einer anderen Serie desselben Materials wurde ein Maximum der Kristallgröße zwischen 72 und 144° Rücktorsion gefunden.

Tabelle 7. Kristall Nr. 3.

Torsion 720°. Gedehnt bei einer Belastung von 76 kg.

Rückdrehung	Dehnung in %
0°	0,85
120	12
240	6,5
360	2,3
480	1,3
600	1,0
720	1,0

Daß für den Anfang der Rücktorsion eine sehr kleine Kraft notwendig ist, deutet darauf hin, daß Spannungen vorhanden sind, die in der Richtung der Rücktorsion arbeiten (elastische Nachwirkung). Im Kern des Stabes ist die Deformation noch so klein, daß sie hier wohl ganz elastisch ist, und wir können also erwarten, daß tordierte Stäbchen beim Abätzen sich zurückdrehen werden. Es werden also die Stäbchen an einer Seite eingeklemmt, am anderen Ende wird ein kleines Spiegelchen angebracht, das es ermöglicht, kleine Drehungen leicht abzulesen. Folgende Tabelle 8 zeigt die eingetretene Rückdrehung für polykristallinisches Material, wenn nach verschiedenen Torsionen und Rücktorsionen abgeätzt wird.

Tabelle 8.

Torsion	Rücktorsion	Rückdrehung nach Abätzen
0^0	0^0	0^0
180	180	+ 4 25′
360	0	— 3 5
360	360	+ 5
720	0	— 4 5
720	720	+ 8 5
900	0	— 6
900	900	+ 9 2

Aus dieser Tabelle folgt, daß die Rückdrehung beim Abätzen mit dem Torsionswinkel zunimmt. Durch Rücktorsionen werden Spannungen in umgekehrter Richtung ausgelöst, die bei vollständigen Rücktorsionen die ursprünglichen Spannungen übertreffen, so daß wir beim Abätzen dieser Stäbchen jetzt eine Rückdrehung in entgegengesetzter Richtung finden, und zwar über einen um so größeren Winkel, je vollständiger die Rücktorsion war. In Übereinstimmung damit, daß bei der Rücktorsion die benötigte Kraft im letzten Stadium größer ist als am Anfang der Torsion, ist auch die Rückdrehung beim Abätzen im ersten Falle größer. Wir finden also einen vollständigen Parallelismus zwischen Torsionsverfestigung und elastischer Nachwirkung, wie sich beim Abätzen zeigt.

Ähnliche Resultate erhielten wir mit den oben besprochenen Einkristallen, wie Tabelle 9 zeigt.

Auch hier hat eine Torsion in der ursprünglichen Richtung beim Abätzen immer eine kleinere Rückdrehung zur Folge als eine Rücktorsion. Die Rücktorsion bewirkt eine stärkere Störung als die weitere Torsion in der ursprünglichen Richtung. Damit steht auch die Tatsache im Einklang, daß nach einer Torsion um $2\alpha^0$ bei der Rekristallisation mehr Kristalle gebildet werden als bei einer Torsion um α^0 und Rücktorsion um α^0.

Wahrscheinlich ist die Orientierung der Kristallachsen bei den Erscheinungen, die bei der Torsion auftreten, von wesentlicher Bedeutung. Denn wir haben auch einmal Kristalle in Händen gehabt (z. B. Nr. 4 in Fig. 3), die sich wesentlich anders verhielten. Diese Kristalle, von denen

Tabelle 9.

Rückdrehung beim Abätzen tordierter Einkristalle.

Torsion	Rücktorsion	Rückdrehung beim Abätzen
120°	0°	− 2°
120	120	+ 3 20′
240	0	− 4
240	240	+ 5 30
720	0	− 4 20
720	720	+ 5 10

wir die Orientierungen leider nicht festgestellt haben, zeigten nach Torsion und Abätzen gar keine Rückdrehung; nach Rücktorsion aber trat starke Drehung ein. Bei diesen Kristallen war also die elastische Nachwirkung nach der Torsion äußerst gering, wie eigentlich für einen Einkristall zu erwarten ist; bei der Rücktorsion verhielten sie sich wie Polykristalle. Es trat hier also bei der Rückdrehung starke Verfestigung ein, und diese Kristalle zeigten dann auch das umgekehrte Verhalten in bezug auf die Kristallgröße nach Rekristallisation: die Zahl der Kristalle nach Rekristallisation war nach einfacher Torsion *kleiner* als nach Torsion und Rücktorsion. Diese Kristalle wurden durch Rekristallisation von gedehnten Aluminiumstäben bei konstanter Temperatur erhalten. Hier bilden sich Kristalle sehr verschiedener Orientierung, die sich untereinander nur sehr schwierig vergleichen lassen. Die Versuche haben wir darum nicht weiter fortgesetzt. Es ist jedenfalls interessant, daß nicht immer nach Rücktorsion die Zahl der Rekristallisationskeime abnimmt.

Aus den obengenannten Versuchen folgt, daß der Kern eines tordierten Stabes unter elastischer Spannung steht, und wir glaubten also in einem tordierten Stab ein Mittel zu haben, um die Rekristallisation unter elastischer Spannung studieren zu können. Dazu verglichen wir immer zwei Stäbchen, die beide um 720° tordiert waren und von denen das erste a (Fig. 4) nach der Rekristallisation, das andere A (Fig. 4) vor der Rekristallisation abgeätzt wurde. Also würde der Kern des ersten unter elastischer Spannung rekristallisieren, des anderen ohne elastische Spannung, und wir erwarteten also im zweiten Falle größere Kristalle als im ersten. A muß also nach dem Abätzen größere Kristalle geben als a. Dies war tatsächlich der Fall. Es zeigte sich aber, daß diese Erscheinung nicht von der elastischen

Spannung des Kernmaterials bei der Rekristallisation verursacht wurde. Macht man nämlich durch die Stäbchen einen Querschnitt, so zeigt sich, daß die Kristalle, die in den stark deformierten Oberflächenschichten entstehen, auch in den tieferen Schichten weiterwachsen, was natürlich ausgeschlossen ist, wenn wir vor der Rekristallisation die stark deformierten

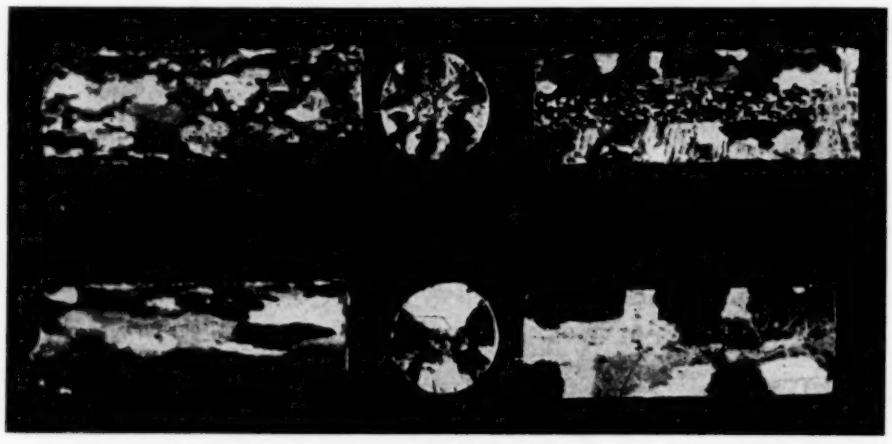


Fig. 4. (12 mal vergrößert)

Außenschichten abätzen. So wird also ein Stab, der zuerst abgeätzt und dann rekristallisiert ist, viel weniger Kristalle im Kern zeigen als ein Stab, dessen äußere Schichten — die stark deformiert sind und wo sich also bei der Rekristallisation viele Kristalle bilden, die alle bis zum Kern weiterwachsen können — nicht abgeätzt sind, wie dies in Fig. 4 zu sehen ist, welche das Ätzbild des Querschnitts solcher Stäbe zeigt.

Eindhoven, 4. Oktober 1932.

Zur Theorie des Elektronenmikroskops.

Von **Lotte Posener** in Berlin-Grunewald.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Dezember 1932.)

Es wird gezeigt, daß durch das magnetische Elektronenmikroskop auch Punkte, die nicht auf der Achse gelegen sind, stigmatisch abgebildet werden. Ferner werden die Fragen nach der Vergrößerung und der Existenz eines Brechungsindex untersucht.

§ 1. Einleitung. Die Abbildung von Achsenpunkten, die durch die Wirkung einer magnetischen Spule auf Elektronenstrahlen hervorgerufen wird, ist von Busch[1]) studiert worden.

Es sei das magnetische Feld axialsymmetrisch, dann kann man für das Vektorpotential schreiben:

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{A}_r = \mathfrak{A}_z = 0, \qquad \mathfrak{A}_\varphi = A, \qquad \frac{\partial A}{\partial \varphi} = 0, \\ &A = \frac{r}{2} f(z) - \frac{r^3}{16} f''(z) + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Es lauten die bekannten Bewegungsgleichungen in Zylinderkoordinaten:

$$\ddot{r} = -\eta^2 A \frac{\partial A}{\partial r}, \tag{2}$$

$$\ddot{z} = -\eta^2 A \frac{\partial A}{\partial z}, \qquad \eta = \frac{e}{m}. \tag{3}$$

Es wurde die Gleichung für p_φ integriert und das Ergebnis:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{1}{r} \eta A = -\frac{\eta}{2} f(z) \tag{4}$$

dazu benutzt, den ersten beiden Gleichungen diese einfache Gestalt zu geben. Mit Einführung von (1) wird aus (2) und (3)

$$\ddot{r} = -r \frac{\eta^2}{4} f^2(z) + \cdots, \tag{2'}$$

$$\ddot{z} = -r^2 \frac{\eta^2}{4} f(z) f'(z) + \cdots \tag{3'}$$

[1]) H. Busch, Ann. d. Phys. **81**, 974, 1926.

Bei engen Elektronenstrahlbüscheln, auf die man sich wie bei optischer Abbildung beschränkt, können Glieder mit $r^2, r^3, \ldots$ vernachlässigt werden. Dann lauten (2′) und (3′)

$$\ddot{r} = -r\frac{\eta^2}{4}f^2(z), \tag{2''}$$

$$\ddot{z} = 0 \tag{3''}$$

und

$$z = bt + \text{const.} \tag{5}$$

Aus (2″) und (3″) bekommt man eine Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}z^2} = r'' = -r\frac{\eta^2}{4b}f^2(z) \tag{6}$$

oder

$$\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}t^2} = \ddot{r} = -r\frac{\eta^2}{4}F(t),$$

$$F(t) = f^2(bz) + \text{const.}$$

Ist $r_1(z)$ eine Lösung dieser Gleichung, die im Punkte $z = a$ die Achse schneidet, d. h. $r_1(a) = 0$, so lautet jede andere Lösung die durch diesen Punkt geht:

$$r_2(z) = \text{const} \cdot r_1(z).$$

Es ist also stets mit $r_1(z) = 0$ auch $r_2(z) = 0$.

Aus dieser Gleichung schließt Busch, daß alle Strahlen, die von einem Punkt der t- (bzw. z-) Achse ausgehen, wieder in einem Punkt vereinigt werden.

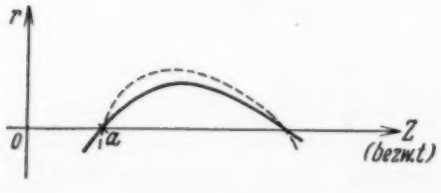


Fig. 1.

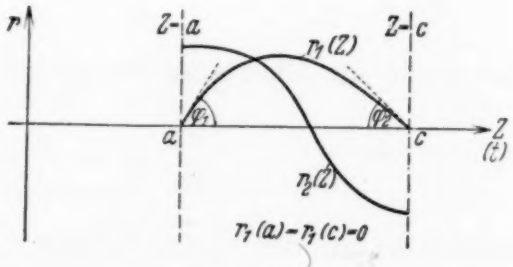


Fig. 2.

§ 2. Abbildung von achsennahen Punkten. Neben den von Busch untersuchten Achsenstrahlen ist es von Interesse, nach der Abbildung von Punkten, die nicht auf der Achse liegen, zu fragen.

Auch darauf gibt die Differentialgleichung (6) Antwort. Sie ist eine lineare Gleichung zweiter Ordnung, hat also zwei linear unabhängige

Lösungen. Sie mögen $r_1(z)$ und $r_2(z)$ heißen; dann lautet die allgemeine Lösung:

$$R(z) = \alpha r_1(z) + \beta r_2(z),$$

wo α und β Parameter sind. Durch

$$R(a) = \beta r_2(a)$$

werden die abzubildenden Punkte auf der Geraden $z = a$ bestimmt. Wählen wir z. B. den Punkt mit $\beta = 1$ und fragen nach dem Verlauf aller durch diesen Punkt $R(a) = r_2(a)$ gehenden Strahlen

$$R(z) = \alpha r_1(z) + r_2(z),$$

so sehen wir, sie werden wegen (7) im Punkte $R(c) = r_2(c)$ wieder vereinigt. Damit ist gezeigt, daß auch Punkte, die nicht auf der Achse liegen, stigmatisch abgebildet werden.

§ 3. Vergrößerung. Wie groß erscheint im Punkte $z = c$ ein Objekt von der Größe $R(a) = r_2(a)$, das im Punkte $z = a$ aufgestellt ist?

Gegeben $R(a) = r_2(a)$.

Gesucht die Vergrößerung

$$\wp = \frac{r_2(c)}{r_2(a)}.$$

Es gilt

$$r_1'' = -r_1 \frac{\eta^2}{4} f^2(z),$$

$$r_2'' = -r_2 \frac{\eta^2}{4} f^2(z).$$

Daraus

$$r_2 r_1'' - r_1 r_2'' = 0 \tag{7}$$

oder

$$\frac{d}{dz}(r_2 r_1' - r_1 r_2') = 0,$$

daraus

$$\frac{r_2(c)}{r_2(a)} = \frac{r_1'(a)}{r_1'(c)} = \frac{\operatorname{tg} \varphi_1}{\operatorname{tg} \varphi_2}$$

und für achsennahe Strahlen

$$\boxed{\wp = \frac{r_2(c)}{r_2(a)} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2}.} \tag{8}$$

Die Vergrößerung ist gegeben durch das Verhältnis der Winkel, die ein von der Achse ausgehender Strahl im Objekt- und Bildpunkt mit der Achse bildet.

§ 4. Brechungsindex. Da auch achsennahe Punkte stigmatisch abgebildet werden, muß der Sinussatz der geometrischen Optik gelten:

$$n r \sin \varphi = \text{const},$$

wo r der Abstand von der Achse, n der Brechungsindex und φ der Winkel des Achsenstrahls gegen die Achse ist.

Im allgemeinen läßt sich hieraus etwas über den Brechungsindex sagen. Hier folgt

$$\frac{n(a)}{n(c)} = \frac{\varphi_2}{\varphi_1} \cdot \frac{r_2(c)}{r_2(a)} = 1, \tag{9}$$

wenn man für die sinus die Argumente setzt; d. h. die Brechungsindizes ergeben sich in den konjugierten Punkten als gleich, und man kann leicht überlegen, daß der Brechungsindex längs der ganzen Achse konstant sein muß.

Es fragt sich nun: kann man auf anderem Wege etwas über den Brechungsindex aussagen. Dazu suche man nach einem Analogon zum Fermatschen Prinzip.

Die Bewegungsgleichungen (2′) und (3′) gehören als Eulersche Gleichungen zu dem folgenden Variationsprinzip:

$$\delta \int L \, \mathrm{d}t = \delta \int \left[\left(\frac{\dot{r}^2}{2} + \frac{\dot{z}^2}{2} \right) \frac{4}{\eta^2} - \frac{r^2}{2} \cdot f^2(z) \right] \mathrm{d}t = 0. \tag{10}$$

Man bildet

$$H = \sum_k p_k \dot{q}_k - L,$$

wo

$$p_k = \frac{\partial L(q, \dot{q})}{\partial \dot{q}_k}, \qquad \dot{p}_k = \frac{\partial L(q, \dot{q})}{\partial q_k}$$

ist. Es ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} H(p, q) &= \frac{4}{\eta^2} \left(\frac{\dot{r}^2}{2} + \frac{\dot{z}^2}{2} \right) + \frac{r^2}{2} f^2(z) \\ &= \frac{p_r^2}{2} + \frac{p_z^2}{2} + \frac{q_r^2}{2} f^2(q_z). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Die Funktion $H(p, q)$ ist von t unabhängig

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \dot{p}_k + \sum_k \frac{\partial H}{\partial q_k} \dot{q}_k = 0$$

und läßt sich zerlegen in eine nur von den Impulsen und eine nur von den Koordinaten abhängige Funktion

$$H(p, q) = M(p) + N(q).$$

Andererseits ist

$$H(p, q) = 2M(p) - L(p, q).$$

Nach (10) ist

$$\delta \int L \, dt = \delta \int 2M \, dt - \delta \int H \, dt = 0$$

und wegen (11)

$$\delta \int (L + H) \, dt = \delta \int 2M \, dt = \delta \int 2(H - N) \, dt = 0, \tag{12}$$

falls H für alle Bahnen denselben Wert hat, was gleichbedeutend ist mit einem homogenen Geschwindigkeitsbündel.

Es ist

$$\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 = \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2$$

und nach (11)

$$= \frac{\eta^2}{4} H - \frac{\eta^2}{4} \cdot \frac{r^2}{2} f^2(z) + r^2\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2,$$

nach (4)

$$\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 = \frac{\eta^2}{4}\left[H - \frac{r^2}{2} f^2(z) + \frac{r^2}{2} f^2(z)\right]$$

$$= \frac{\eta^2}{4} H,$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\eta}{2}\sqrt{H},$$

damit wird aus (12)

$$\delta \int 2(H - N) \frac{dt}{ds} \, ds = \delta \int \frac{4}{\eta\sqrt{H}} (H - N) \, ds = 0.$$

Das ist das gesuchte Analogon zum Fermatschen Prinzip, wo der Ausdruck

$$n = \frac{4}{\eta\sqrt{H}} (H - N) \tag{13}$$

dem Brechungsindex korrespondiert.

Man sieht, daß dieses Ergebnis mit dem aus dem Sinussatz gewonnenen in Einklang steht, denn längs der Achse ($r = 0$) ist

$$n = \frac{4}{\eta}\sqrt{H}.$$

Es war

$$N = \frac{r^2}{2} f^2(z),$$

also

$$n = \frac{4}{\eta \sqrt{H}} \left(H - \frac{r^2}{2} f^2(z) \right).$$

Dieses Ergebnis entspricht dem von H. Schulz[1]), der findet, daß in der Optik bei geschichteten Medien mit sinusförmigem Strahlverlauf der Brechungsindex quadratisch von der Einfallshöhe, d. h. dem Achsenabstand abhängt.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. v. Laue für die Anregung zu diesen Überlegungen und für sein freundliches Interesse herzlichst danken. Herrn Dr. F. Möglich und Herrn Dr. J. Picht verdanke ich manchen wertvollen Rat.

---

[1]) H. Schulz, ZS. f. Phys. **78**, 17, 1932.

Über die Lage der Absorptionsspektra photochemisch verfärbter Alkalihalogenidkristalle.

Von **Herbert Fröhlich** in Freiburg i. Br.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Januar 1933.)

Das von Mollwo empirisch aufgestellte Gesetz $\nu d^2 = 0{,}50\ \mathrm{cm^2\,sec^{-1}}$ (ν = Frequenz der Absorptionsbande des verfärbten Alkalihalogenids, d = Gitterkonstante) wird quantenmechanisch abgeleitet $\left(\nu d^2 = \frac{1}{16}\frac{h}{m}\right)$.

Die von Pohl und Mitarbeitern[1]) über die Absorption von Alkalihalogeniden durchgeführten Untersuchungen hatten unter anderem folgende Ergebnisse.

Die Kristalle haben zunächst eine Absorptionsbande im Ultravioletten (bei KBr ist die langwellige Grenze dieser Bande etwa bei 2000 Å). Lichtabsorption in dieser Bande ruft eine Verfärbung hervor. Es entsteht eine zweite langwellige Absorptionsbande (bei KBr etwa bei 6000 Å). Diese entsteht dadurch, daß zwei benachbarte Ionen sich neutralisieren (bei KBr: $K^+ + Br^- + h\nu = K + Br$).

Mollwo[2]) hat empirisch festgestellt, daß zwischen der Lage dieser zweiten Absorptionsbande (Frequenz ν) und der Gitterkonstante d des betreffenden Kristalls eine sehr einfache Beziehung besteht. Es ist nämlich

$$\nu d^2 = 0{,}50\ \mathrm{cm^2\,sec^{-1}}. \tag{1}$$

Diese Beziehung war von sämtlichen elf untersuchten Alkalihalogeniden gut erfüllt.

Ich will in der vorliegenden Notiz zeigen, daß man dieses Gesetz sehr leicht quantenmechanisch ableiten kann.

Durch die erste (ultraviolette) Absorption wird ein Elektron in einen verhältnismäßig schwach gebundenen Zustand übergeführt. Um die Absorptionsfrequenz dieses Elektrons festzustellen, müssen wir seine Eigenwerte berechnen. Wir beachten dazu, daß sich dieses Elektron in einem nahezu periodischen Potentialfeld befindet. Ist d die Gitterkonstante, so ist $2d$ die Periode des Potentialfeldes[3]). Wir berechnen die Eigenwerte des locker

---

[1]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **68**, 721, 1930.

[2]) E. Mollwo, Gött. Nachr. 1931, S. 97.

[3]) Durch das eine neutralisierte Halogenion ist die Periodizität etwas gestört, doch dürfte diese Störung in erster Näherung vernachlässigt werden.

gebundenen Elektrons, indem wir von der Näherung der freien Elektronen ausgehen. Das ist beinahe das gleiche Problem, das von Peierls[1]) für die Metallelektronen gelöst wurde[2]). Die Energiestufen werden durch Banden dargestellt, die durch verbotene Gebiete voneinander getrennt sind. Wir betrachten die Komponente der Eigenfunktion in Richtung einer Kristallachse. Es sei k die Wellenzahl der de Brogliewellenlänge λ $\left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$ und E die Energie. Die verbotenen Gebiete liegen dann um die Punkte $k = \frac{\pi}{2d} n$; $n = \pm 1, \pm 2, \ldots$ Für die optischen Übergänge existiert eine Auswahlregel[3]), nach der Übergänge nur dann erlaubt sind, wenn sich die Wellenzahl um ein ganzes Vielfaches von $\frac{2\pi}{2d}$ ändert. Übergänge innerhalb einer Bande sind also verboten. Drei erlaubte Übergänge sind in der Figur eingezeichnet.

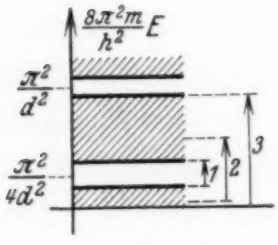


Fig. 1.

Der Zusammenhang zwischen Energie E und Wellenzahl k ist im Innern einer Energiebande wie bei freien Elektronen, also

$$E = k^2 \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 m} \cdot \tag{2}$$

Am Rande einer Bande treten Abweichungen von diesem Zusammenhang infolge der Aufspaltung ein.

Den Übergängen von der ersten in die zweite Energiebande entspricht eine Absorptionsbande, deren mittlere Lage durch die Übergänge aus der Mitte der ersten Energiebande gegeben ist[4]) (Übergang 2 in der Figur). Das entspricht dem Übergang von

$$k_1 = \frac{1}{2} \frac{\pi}{2d}$$

nach

$$k_2 = \frac{1}{2} \frac{\pi}{2d} - \frac{2\pi}{2d} = -\frac{3}{2} \frac{\pi}{2d},$$

also nach (2) von

$$E_1 = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\pi^2}{16 d^2}$$

---

[1]) R. Peierls, Ann. d. Phys. **4**, 121, 1930.

[2]) Daß wir von den Eigenfunktionen der freien Elektronen ausgehen, muß durchaus nicht bedeuten, daß große Leitfähigkeit vorhanden ist.

[3]) R. de L. Kronig, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 409, 1929.

[4]) Die Elektronen verteilen sich im wesentlichen auf die erste Energiebande.

nach

$$E_2 = \frac{h^2}{8\pi^2 m}\,\frac{9\pi^2}{16\,d^2}\,.$$

Die zugehörige Frequenz ist also gegeben durch

$$h\nu = E_2 - E_1 = \frac{1}{16}\,\frac{h^2}{m}\,\frac{1}{d^2}$$

und daraus folgt das von Mollwo empirisch aufgestellte Gesetz

$$\nu d^2 = \frac{1}{16}\,\frac{h}{m} = 0{,}45\,\mathrm{cm^2\,sec^{-1}}.$$

Die Übereinstimmung der experimentell und theoretisch bestimmten Konstanten (0,50 experimentell, 0,45 theoretisch) kann als sehr gut bezeichnet werden, wenn man bedenkt, daß Einzelheiten über den Potentialverlauf der Kristallgitter nicht bekannt sind.

Freiburg i. Br., Physikal. Inst. d. Universität, den 10. Januar 1933.

Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. I.

Von **Mizuho Satô** in Tokio.

(Eingegangen am 24. November 1932.)

Der Einfluß einer Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung wird gastheoretisch untersucht. Dabei wird gezeigt, daß dieser Einfluß eine beobachtbare Größe beträgt, wenn ein Körperteilchen sich in einem verdünnten Gase bewegt.

Betrachten wir ein Gas zwischen zwei ebenen, parallelen Platten verschiedener Temperaturen, welches sich in einem stationären Zustand befindet, so können wir die Verteilungsfunktion dieses Gases folgendermaßen bestimmen[1]):

$$f = A e^{-h(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\left(1 + u + \frac{u^2}{2!}\right), \tag{1}$$

wo

$$u = \alpha\zeta + \beta\zeta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2),$$

$$\alpha = -\frac{4J_z}{A\mu}\sqrt{\frac{h^7}{\pi^3}}, \quad \beta = \frac{8}{5}\frac{J_z}{A\mu}\sqrt{\frac{h^9}{\pi^3}},$$

$$A = \nu\sqrt{\frac{h^3}{\pi^3}}, \qquad h = \frac{\mu}{2kT},$$

$$J_z = \frac{\mu}{2}\int \zeta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2) f \,\mathrm{d}\tau, \quad \mathrm{d}\tau = \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta\,\mathrm{d}\zeta.$$

ν die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit, μ die Masse eines Moleküls, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, J_z die z-Komponente der Wärmeströmung.

Befindet sich ein kugelförmiges Teilchen von der Masse M, dem Radius a und der Geschwindigkeit C mit den Komponenten U, V, W in diesem Gas, so wird die mittlere Gesamtänderung von W in einer kleinen Zeit τ, welche durch die vollkommen elastische Reflexion aller auf die Kugel fallenden Moleküle hervorgebracht wird, nach folgendem Integral berechnet[2]):

$$\overline{\Delta_z} = -2\frac{\mu}{M}\tau a^2 \int_0^{\infty}\mathrm{d}c \int_{\pi/2}^{\pi}\mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\Theta \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\Phi\,(C_R - c\cdot\cos\theta)^2 \cdot f\cdot\sin\theta\cdot\sin\Theta\cdot\cos\Theta, \tag{2}$$

---

[1]) E. Einstein, Ann. d. Phys. **69**, 241, 1922.
[2]) F. Zeilinger, ebenda **75**, 403, 1924.

wo

$$C_R = U \sin\Theta \cos\Phi + V \sin\Theta \sin\Phi + W \cos\Theta$$

und f die in Polarkoordinaten dargestellte Verteilungsfunktion ist.

Integrieren wir (2), so bekommen wir:

$$\overline{\Delta}_z = -\frac{\tau}{M \cdot B} \cdot W,$$

$$B = \frac{3}{8\sqrt{2\pi\mu k T}\, \nu a^2 \left\{1 + \frac{13}{25} \frac{\mu}{\nu^2 k^3 T^3} J_z^2\right\}}. \tag{3}$$

B bedeutet die Beweglichkeit dafür, daß das Teilchen infolge der Molekularstöße des Gases, in welchem die Geschwindigkeitsverteilung (1) herrscht, die Brownsche translatorische Bewegung macht.

Da (3) für $J_z = 0$ in

$$B' = \frac{3}{8\sqrt{2\pi\mu k T}\, \nu a^2},$$

d. h. in das von Zeilinger erhaltene Ergebnis, übergeht, so fließt aus (3) die Beziehung:

$$B = B'\left(1 + \frac{13}{25} \frac{\mu}{\nu^2 k^3 T^3} J_z^2\right)^{-1}. \tag{4}$$

Das mittlere Quadrat der Änderung von W wird nach folgendem Integral berechnet:

$$\overline{\Delta}_z^2 = 4 \frac{\mu^2}{M^2} \tau a^2 \int (C_R - c \cdot \cos\theta)^3 \cos^2\Theta \cdot \sin\Theta \cdot \sin\theta \cdot f \cdot \mathrm{d}c \cdot \mathrm{d}\theta \cdot \mathrm{d}\varphi\, \mathrm{d}\Theta \cdot \mathrm{d}\Phi. \tag{5}$$

Durch Ausführung der Integration bekommen wir:

$$\overline{\Delta}_z^2 = \frac{\tau}{M^2} Q,$$

$$Q = \frac{8\pi}{3} \mu^2 \nu a^2 \sqrt{\frac{8 k^3 T^3}{\pi \mu^3}} \left\{1 - \frac{6}{5} \sqrt{\frac{\pi \mu}{8 \nu^2 k^3 T^3}} \cdot J_z + 2 \frac{\mu}{\nu^2 k^3 T^3} J_z^2\right\}. \tag{6}$$

Q bedeutet das mittlere Quadrat der Änderung des Impulses pro Zeiteinheit. Für $J_z = 0$ geht (6) über in das Zeilingersche Ergebnis:

$$Q' = \frac{8\pi}{3} \mu^2 \nu a^2 \sqrt{\frac{8 k^3 T^3}{\pi \cdot \mu^3}}.$$

Deshalb erhalten wir:

$$Q = Q' \left\{1 - \frac{6}{5} \sqrt{\frac{\pi \cdot \mu}{8 \nu^2 k^3 T^3}} \cdot J_z + 2 \frac{\mu}{\nu^2 k^3 T^3} \cdot J_z^2\right\}. \tag{7}$$

Nehmen wir nach Zeilinger[1]) die Fokker-Plancksche Differentialgleichung

$$\tau \frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial W}(\overline{\Delta}_s \cdot w) - \frac{\partial}{\partial z}(\tau W \cdot w) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial W^2}(\overline{\Delta}_z^2 \cdot w)$$

auf, wo w eine bekannte Wahrscheinlichkeit ist, so können wir das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit und das mittlere Verschiebungsquadrat für hinreichend große Werte der Zeit t aus oben gerechneten Werten finden:

$$\overline{W^2} = \frac{Q \cdot B}{2M}, \tag{8}$$

$$\bar{z}^2 = Q \cdot B^2 \cdot t. \tag{9}$$

Multiplizieren wir Q mit B, so haben wir:

$$Q \cdot B = 2P \cdot kT, \tag{10}$$

wo

$$P = 1 - \frac{6}{5}\sqrt{\frac{\pi \cdot \mu}{8\nu^2 k^3 T^3}} \cdot J_z + \frac{37}{25}\frac{\mu}{\nu^2 k^3 T^3} \cdot J_z^2. \tag{11}$$

Aus (8) und (10) bekommen wir:

$$\overline{W^2} = P \cdot \frac{kT}{M}, \tag{12}$$

eine Gleichung, welche das Äquipartitionstheorem ausspricht.

Mit Rücksicht auf (10) bekommen wir aus (9):

$$\bar{z}^2 = 2P \cdot BkTt, \tag{13}$$

oder, wegen (4) und (11),

$$\bar{z}^2 = 2B' \frac{R}{N} Tt \left\{1 + \frac{6}{5}\sqrt{\frac{\pi \cdot \mu}{8\nu^2 k^3 T^3}} \cdot l\left(\frac{\partial \theta_0}{\partial z}\right) + \frac{24}{25}\frac{\mu}{\nu^2 k^3 T^3} \cdot l^2\left(\frac{\partial \theta_0}{\partial z}\right)^2\right\}, \tag{14}$$

wo R die Gaskonstante, N die Avogadrosche Zahl, und $J_z = -l(\partial \theta_0/\partial z)$, l die Wärmeleitfähigkeit, θ_0 die Temperatur in ° C.

Dies ist nichts anderes als die das Zusatzglied vom Wärmestromeffekt enthaltende Formel für die Brownsche Bewegung.

1. Wasserstoff (760 mm, 17° C). Wenn der Wärmestrom nicht vorhanden ist, so wird die mittlere Verschiebung pro Sekunde:

$$\sqrt{\bar{z}^2_{J_z=0}} = 7{,}0 \cdot 10^{-4}\,\text{cm}.$$

---

[1]) F. Zeilinger, l. c., S. 410.

Bei der Abrechnung der Zusatzglieder setzen wir etwa:

$$l\left(\frac{\partial \theta_0}{\partial z}\right) = 1{,}7 \cdot 10^3$$

in mechanischem Maße, worin

$$l = 4 \cdot 10^{-4} \text{ cal/Grad cm sec},$$

$$\frac{\partial \theta_0}{\partial z} = 10 \text{ Grad/cm}.$$

Dann bekommen wir:

$$\frac{6}{5}\sqrt{\frac{\pi \cdot \mu}{8\,\nu^2 k^3 T^3}}\, l\left(\frac{\partial \theta_0}{\partial z}\right) = 1{,}15 \cdot 10^{-6},$$

$$\frac{24}{25}\,\frac{\mu}{\nu^2 k^3 T^3}\, l^2 \left(\frac{\partial \theta_0}{\partial z}\right)^2 = 2{,}25 \cdot 10^{-14}.$$

Diese Zahlenwerte sind so klein gegen Eins, daß wir den Einfluß durchs Experiment nicht bestimmen können. *Der Wärmestrom beeinflußt daher nicht die Brownsche Bewegung eines Teilchens, welches sich in einem Gase vom Normaldruck bewegt.*

2. Quecksilberdampf (Dichte $1{,}8 \cdot 10^{-8}$ g/cm³, 17° C). In diesem Falle bekommen wir die mittlere Verschiebung pro Zeiteinheit:

$$\sqrt{\bar{z}^2_{J_z=0}} = 1{,}56 \text{ mm}.$$

Setzen wir etwa:

$$l\left(\frac{\partial \theta_0}{\partial z}\right) = 7{,}8 \cdot 10^3 \text{ in mechanischem Maße},$$

worin

$$l = 1{,}85 \cdot 10^{-5} \text{ cal/Grad cm sec},$$

$$\frac{\partial \theta_0}{\partial z} = 10 \text{ Grad/cm},$$

so bekommen wir:

$$\frac{6}{5}\sqrt{\frac{\pi \cdot \mu}{8\,\nu^2 k^3 T^3}}\, l\left(\frac{\partial \theta_0}{\partial z}\right) = 0{,}247,$$

$$\frac{24}{25}\,\frac{\mu}{\nu^2 k^3 T^3}\, l^2 \left(\frac{\partial \theta_0}{\partial z}\right)^2 = 0{,}103.$$

Daher haben wir für die mittlere Verschiebung $\sqrt{\bar{z}^2_{J_z}}$ pro Sekunde:

$$\sqrt{\bar{z}^2_{J_z}} = 1{,}81 \text{ mm}.$$

Somit folgt für das Verhältnis der Verschiebungen:

$$\sqrt{\bar{z}^2_{J_z=0}} : \sqrt{\bar{z}^2_{J_z}} = 100 : 116.$$

Dies zeigt, daß die mittlere Verschiebung um 16% vergrößert ist, falls die Temperatur 17° C, die Dichte des Dampfes $1{,}8 \cdot 10^{-8}$ g/cm³ und die Wärmeströmung $7{,}8 \cdot 10^{3}$ in mechanischem Maße ist. Die Messung dieser Vergrößerung halten wir für möglich.

Zusammenfassung. Die Vergrößerung der mittleren Verschiebung durch einen Wärmestrom ist gastheoretisch untersucht worden. Es ergab sich das Resultat, daß der Einfluß der Wärmeströmung auf das in einem verdünnten Gase sich bewegende Teilchen beobachtbar sein kann, während der Einfluß auf die Bewegung in einem Gase von normalem Druck nicht beobachtbar ist.

Autorenregister.

Akulov, N. Zur Theorie der galvanomagnetischen und galvanoelastischen Effekte. S. 693.

Arens, Hans. Spektralphotometrie im kurzwelligen Ultraviolett. S. 629.

Arkel, A. E. van und Bruggen, M. G. van. Rekristallisation und Verfestigung von Aluminium bei plastischer Torsion. S. 804.

Becker, G. s. Valentiner, S.

—, R. und Freundlich, H. F. W. Beobachtungen an den Bitterschen Streifen bei einem Eisen-Siliciumblech. S. 292.

Bethe, G. Über die chemischen und physikalischen Bedingungen der lichtelektrisch wirksamen Wasserstoffbeladung des Platins und Palladiums. S. 701.

Bose, D. M. und Datta, S. Über die Natur der Absorptionszentren in Kristallen und Lösungen, die paramagnetische Ionen enthalten, und über den Mechanismus ihrer Lichtabsorption. S. 376.

— und Raha, P. K. Über einen neuen photomagnetischen Effekt. S. 361.

Braunbek, Werner. Die elektrische Leitfähigkeit des Quecksilbers bei hohen Temperaturen. S. 137.

Brückmann, G. s. Tiede, E.

Bruggen, M. G. van s. Arkel, A. E. van.

Burgers, W. G. Röntgenographische Untersuchung des Verhaltens von Ba O —Sr O-Gemischen beim Glühen. S. 352.

Burgsmüller, Wilhelm. Tieftemperatur-Zugfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle. S. 299.

Carlsson, Erik. Schwache Linien der *K*-Spektra von 42 Mo und 47 Ag. S. 604.

— s. Sandström, Arne.

Carrelli, A. und Went, J. J. Über den Ramaneffekt in Flüssigkeiten. S. 232.

Claassen, A. und Veenemans, C. F. Dampfdruckbestimmungen von Ba O, Sr O, Ca O und deren Mischungen aus Verdampfungsgeschwindigkeitsmessungen. S. 342.

Datta, S. s. Bose, D. M.

Despande, Advi Rao R. s. Samuel, R.

Dommerich, Karl Hans. Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. IV. Plastizitätsbeginn gleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen. S. 242.

Eckardt, A. s. Rausch von Traubenberg, H.

Ehrenhaft, Felix. Bemerkungen zu der Abhandlung von E. Wasser: „Über Ladungsmessungen an Selenteilchen bei hohen Gasdrucken". S. 402.

Frank, Philipp. Lichtstrahlen und Wellenflächen in allgemein anisotropen Körpern. S. 4.

Frerichs, Rudolf. Zum Bogenspektrum des Schwefels. S. 150.

Freundlich, H. F. W. s. Becker, R.

Fricke, Werner. Über den Quereffekt der Magnetostriktion. S. 324.

Frisch, R. und Segrè, E. Über die Einstellung der Richtungsquantelung. II. S. 610.

Fröhlich, Herbert. Über die Lage der Absorptionsspektra photochemisch verfärbter Alkalihalogenidkristalle. S. 819.

Gebauer, R. s. Rausch von Traubenberg, H.

Glaser, Walter. Über geometrisch-optische Abbildung durch Elektronenstrahlen. S. 451.

Görlich, P. Zur Theorie des Multiplex-Stufengitters. S. 105.

Gross, B. Über die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Ionisation bei Ultrastrahlung. S. 125.

Hase, Hermann. Die Elektronenemission der Metalle unter Einwirkung monochromatischer Röntgenstrahlen. S. 670.

Heisenberg, W. Über den Bau der Atomkerne. III. S. 587.
Herzog, R. O. und Kudar, H. C. Zur kinetischen Theorie der Flüssigkeit. S. 217.
Hippel, A. v. Die Entwicklungsgeschichte des elektrischen Funkens und seiner Vorentladungen. S. 19.
Hubmann, W. Über die Querleitfähigkeit in festen Dielektriken. S. 252.
Jackson, D. A. Das Kernmoment des Indiums. S. 59.
Jensen, Hans. Über einige für die Theorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien wichtige Integrale. S. 448.
Johannson, H. und Scherzer, O. Über die elektrische Elektronensammellinse. S. 183.
Jonker, C. C. s. Kramers, H. A.
Jordan, P. Über die Multiplikation quantenmechanischer Größen. S. 285.
Josephy, B. Die Reflexion von Quecksilber-Molekularstrahlen an Kristallspaltflächen. S. 755.
Kalabuchow, N. Über den Sättigungsstrom bei lichtelektrischer Leitung des röntgenisierten Steinsalzes. S. 534.
Kalckhoff, G. Über die Geschwindigkeitsverteilung der an Isolatoren ausgelösten Sekundärelektronen. S. 305.
Kallmann, H. und Lasareff, W. Über die Isotopenuntersuchungen. (Sauerstoff, Neon und Chlor.) S. 237.
Kast, W. Berichtigung. S. 414.
Klein, O. Zur Frage der quasimechanischen Lösung der quantenmechnischen Wellengleichung. S. 792.
Knauer, Friedrich. Über die Streuung von Molekularstrahlen in Gasen. I. S. 80.
Koopmans, T. s. Kramers, H. A.
Kramers, H. A., Jonker, C. C. und Koopmans, T. Eine Erweiterung des Thomas-Kuhnschen Summensatzes für ein Elektron in einem Zentralfeld. S. 178.
Krebs, A. Über die Abstoßungsexponenten der Alkalihydride. S. 134.
— und Landsberg, H. Berichtigung. S. 558.
Kroll, Wolfgang. Zur Theorie der thermoelektrischen Effekte bei tiefen Temperaturen. S. 50.
Kronig, R. de L. Zur Theorie der Supraleitfähigkeit. II. S. 203.
Kudar, H. C. s. Herzog, R. O.
Kunze, Paul. Magnetische Ablenkung der Ultrastrahlen in der Wilsonkammer. S. 559.
Landsberg, H. s. Krebs, A.
Lasareff, W. s. Kallmann, H.
Lau, Ernst. Multiplex-Stufengitter. S. 100.
Lenz, W. Allgemeine Theorie der Verbreiterung von Spekrallinien. S. 423.
Lindemann, H. s. Ornstein, L. S.
Meissner, W. und Steiner, K. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XX. Ein Versuch, das Neutron in der Atmosphäre nachzuweisen. S. 1.
Meitner, Lise und Philipp, Kurt. Die γ-Strahlen von ThC und ThC'' und die Feinstruktur der α-Strahlen. S. 277.
Mrowka, Bernhard. Diamagnetische Suszeptibilität und Refraktion nach der Wellenmechanik. S. 495.
Murmann, Hans. Die optischen Konstanten durchsichtigen Silbers. S. 161.
Ornstein, L. S. und Lindeman, H. Die Anregungsfunktionen des atomaren Wasserstoffs. S. 525.
— und Vreeswijk, jr. J. A. Messung des Intensitätsverhältnisses der Bor-Isotope B_{10} und B_{11}. S. 57.
Pauli, W. Einige die Quantenmechanik betreffenden Erkundigungsfragen. S. 573.
Peierls, R. Zur Theorie des Diamagnetismus von Leitungselektronen. S. 763.
Petersen, H. Zur Theorie der Röntgenabsorption molekularer Gase. II. S. 258.
Philipp, Kurt s. Meitner, Lise.
Posener, Lotte. Zur Theorie des Elektronenmikroskops. S. 813.
Raha, P. K. s. Bose, D. M.
Rasmussen, Ebbe. Über das Bogenspektrum der Radiumemanation. S. 726.
Rausch von Traubenberg, H., Eckardt, A. und Gebauer, R. Über den Nachweis von γ-Strahlen bei der Zertrümmerung von Lithium. S. 557.
Regener, E. Der Energiestrom der Ultrastrahlung. S. 666.
Rupp, E. Über die Elektrizitätsbewegung durch Licht, Wärme und Kathodenstrahlen in Bleiglanz-Einkristallen. S. 483.

Rydberg, Ragnar. Über einige Potentialkurven des Quecksilberhydrids. S. 514.
Samuel, R. und Despande, Advi Rao R. Absorptionsspektren komplexer Salze der Metalle Cr, Mn, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir und Pt. S. 395.
Sandström, Arne und Carlsson, Erik. Einige vorläufige Aufnahmen von Emissions- und Absorptionsspektren mit gebogenen Kristallen als Transmissionsgitter. S. 597.
Satô, Mizuho. Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. I. S. 822.
Scharf, K. und Weinbaum, O. Über das Verhalten von Sperrschicht-Photozellen bei Belichtung mit Röntgenstrahlen. S. 465.
Scherzer, O. Zur Theorie der elektronenoptischen Linsenfehler. S. 193.
— s. Johannson, H.
Seemann, H. Der Einfluß der photographischen Entwicklungsfehler (Saum-Effekt) in der Spektrogrammetrie, insbesondere bei Bandkantenmessungen. S. 506.
Segrè, E. s. Frisch, R.
Sexl, Theodor. Bemerkung zur Streuung gleichartiger Teilchen. S. 690.
Siegbahn, Manne. Bemerkungen zu der Arbeit von H. Seemann: „Korrektionsrechnungen für Röntgenspektrometer". S. 413.
Sommer, L. A. Über den langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums des Nachthimmellichtes. S. 273.
Sommerfeld, A. Über die höheren Ionisierungsspannungen der Atome im Thomas-Fermischen Modell. S. 415.
Steiner, K. s. Meissner, W.
Stierstadt, O. Über neue Erscheinungen bei der Widerstandsänderung von Wismuteinkristallen in Magnetfeldern. I. Eine elektrische Methode zur Kristallstrukturanalyse. S. 636.
Stuart, H. A. und Volkmann, H. Über den Zusammenhang zwischen der Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit und der geometrischen Struktur eines Moleküls. S. 107.
Tiede, E. und Brückmann, G. Zur Frage der Existenz eines Sperrschicht-Photoeffekts am Bleisulfid. S. 302.
Valentiner, S. und Becker, G. Suszeptibilität und elektrische Leitfähigkeit von Kupfer-Mangan-Legierungen. S. 735.
Veenemans, C. F. s. Claassen, A.
Voges, Friedrich. Ein Fortschritt in der quantitativen chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen. S. 542.
Volkmann, H. s. Stuart, H. A.
Vreeswijk, J. A. jr. s. Ornstein, L. S.
Walles, E. Die Chappuisbanden des Ozons und das Borsäurespektrum. S. 267.
Weiler, J. Die Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4. S. 617.
Weinbaum, O. s. Scharf, K.
Went, J. J. s. Carrelli, A.
Wohlwill, Max. Messung von elektrischen Dipolmomenten mit einer Molekularstrahlmethode. S. 67.
Zehnder, L. Zur Untersuchung ultravioletter Strahlung. S. 699.
Zirkler, Johannes. Bemerkung zu der Arbeit von Kurt Sitte: „Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten". S. 412.

Namenregister für Band 76 bis 80.

Aars, Jonatan. Über eine photometrische Untersuchung der stärksten Emissionsbanden von Fluor **79**, 122.

Akulov, N. Zur Theorie der galvanomagnetischen und galvanoelektrischen Effekte **80**, 693.

—, Helfenbein, A. und Byczkov, N. Über den Einfluß der elastischen Spannungen auf den Verlauf der Magnetisierungskurve **78**, 808.

— und Kondorsky, E. Über einen magnetomechanischen Effekt **78**, 801.

Alexander, E. s. Hevesy, G. v. **78**, 576.

Alexandrow, W. Über die Durchlässigkeit der rein Coulombschen Sperrgebiete für α-Teilchen **76**, 415.

Alper, Tikvah. Über die δ-Strahlen und die Beziehung zwischen Reichweite und Geschwindigkeit für langsame Elektronen **76**, 172.

Amaldi, E. Über den Ramaneffekt des CO **79**, 492.

Arens, Hans. Spektralphotometrie im kurzwelligen Ultraviolett **80**, 629.

Arkadiew, W. Was ist das anomale Verhalten der Permeabilität bei Hochfrequenz? **79**, 558.

Arkel, A. E. van und Bruggen, M. G. van. Rekristallisation und Verfestigung von Aluminium bei plastischer Torsion **80**, 804.

Atorf, H. Die zeitliche Desakkommodation kleiner symmetrischer und unsymmetrischer Hystereseschleifen **76**, 513.

Auwers, O. v. Über magnetoelastische Erscheinungen an schwingenden Drähten und Stäben im Magnetfeld **78**, 230.

Babits, Viktor. Messung der Leistung an Niederfrequenz-Endverstärkern **78**, 133.

Badami, J. S. Hyperfeinstrukturen im Antimonfunkenspektrum und die Kernmomente der Antimon-Isotopen **79**, 206.

— Hyperfeinstrukturen im Antimon-Bogenspektrum, Sb I. **79**, 224.

Bär, R. Über die Frage nach der Existenz eines kontinuierlichen Ramaneffektes in Flüssigkeiten **79**, 455.

Bailey, C. R. s. Cassie, A. B. D. **79**, 35.

Bakker, C. J. und Segrè, E. Der Zeemaneffekt von „erzwungenen" Dipollinien **79**, 655.

Barnes, R. Bowling und Czerny, M. Läßt sich ein Schroteffekt der Photonen mit dem Auge beobachten? **79**, 436.

— und Matossi, F. Messungen mit dem photoelektrischen Relais **76**, 24.

Bartels, Hans. Über die Verschiebungen der (PP)-Kombinationen des Natriumbogenspektrums und deren Deutung **79**, 345.

Bechert, K. Über die Sautersche Methode zur Lösung der Diracgleichung ohne Spezialisierung der Operatoren **79**, 26.

Becker, A. und Schaper, Ilsemarie. Temperaturabhängigkeit der totalen Trägerbildung in Luft **79**, 186.

—, G. s. Valentiner, S. **80**, 735.

—, H. und Bothe, W. Die an Bor und Beryllium erregten γ-Strahlen **76**, 421.

—, R. und Freundlich, H. F. W. Beobachtungen an den Bitterschen Streifen bei einem Eisen-Siliciumblech **80**, 292.

— und Orowan, E. Über sprunghafte Dehnung von Zinkkristallen **79**, 566.

Beeck, Otto. Die Ionisation von Argon und Neon durch neutrale Argonstrahlen **76**, 799.

— s. Weizel, W. **76**, 250.

Běhounek, F. Messung des Radiums in Mineralien von geringem Urangehalt nach dem Verfahren der γ-Strahlen **79**, 583.

Békésy, Georg v. Über die Ausbreitung der Schallwellen in anisotropen dünnen Platten **79**, 668.

Berg, Wolfgang. Über die Auslöschung der Jod-Fluoreszenz durch Magnetfelder und durch Fremdgase **79**, 89.

Bernstein, Felix. Verallgemeinertes Galtonbrett zur Durchführung von Funktionaltransformationen **77**, 104.

— Neuer Galtonapparat zur Durchführung einer praktischen Lösung der Randwertaufgaben der partiellen Differentialgleichungen $\Delta u = 0$ und $\Delta u = c$ mit besonderer Berücksichtigung des Torsionsproblems **79**, 684.

Bethe, G. Über die chemischen und physikalischen Bedingungen der lichtelektrisch wirksamen Wasserstoffbeladung des Platins und Palladiums **80**, 701.

—, H. Bremsformel für Elektronen relativistischer Geschwindigkeit **76**, 293.

— und Fermi, E. Über die Wechselwirkung von zwei Elektronen **77**, 296.

Betz, Hans s. Güntherschulze, A. **78**, 196.

Beunes, A. s. Ornstein, L. S. **77**, 72.

Beyerlein, Fr. Über langsame Quecksilber-Ionenstrahlen **77**, 632.

Blochinzev, D. s. Tamm, Ig. **77**, 774.

Boegehold, H. und Herzberger, M. Zur Abbildung eines Flächenelements in Umdrehungssystemen **78**, 445.

Böggild, J. Intensitätsmessungen im kontinuierlichen Röntgenspektrum **77**, 100.

Born, Max. Die ultraroten Eigenfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle **76**, 559.

— Zur Deutung der ultravioletten Absorptionsbanden der Alkalihalogenide **79**, 62.

Borries, Bodo von u. Ruska, Ernst. Das kurze Raumladungsfeld einer Hilfsentladung als Sammellinse für Kathodenstrahlen **76**, 649.

Bose, D. M. und Datta, S. Über die Natur der Absorptionszentren in Kristallen und Lösungen, die paramagnetische Ionen enthalten und über den Mechanismus ihrer Lichtabsorption **80**, 376.

Bose, D. M. und Raha, P. K. Über einen neuen photomechanischen Effekt **80**, 361.

Bothe, W. s. Becker, H. **76**, 421.

Braunbek, Werner. Über Massendefekt und Bindungsenergie des Neutrons **77**, 534.

— Beziehungen der empirischen Atom- und Ionenradien zu der Thomas-Fermischen Ladungsverteilung im Atom **79**, 701.

— Die elektrische Leitfähigkeit des Quecksilbers bei hohen Temperaturen **80**, 137.

Brinkman, H. C. Die Multiplettaufspaltung in den Spektren von Atomen mit zwei Leuchtelektronen **79**, 753.

— s. Ornstein, L. S. **77**, 72.

Broch, E. K. Über dichteste Kugelpackungen höherer Ordnung **78**, 257.

Brodersen, P.-H. Über ein Bandensystem des CaO im nahen Ultrarot **79**, 613.

Brons, H. H. s. Coster, D. **79**, 787.

Brüche, E. Die Geometrie des Beschleunigungsfeldes in ihrer Bedeutung für den gaskonzentrierten Elektronenstrahl **78**, 26.

— Biegsame Elektronenstrahlen **78**, 177.

Brückmann, G. s. Tiede, E. **80**, 302.

Bruggen, M. G. van s. Arkel, A. E. van **80**, 804.

Bruin, T. L. de. Über das zweite Funkenspektrum des Neons, Ne III. **77**, 505.

Bulthuis, H. s. Coster, D. **79**, 787.

Burger, H. C. s. Ornstein, L. S. **76**, 777.

— und Cittert, P. H. van. Wahre und scheinbare Intensitätsverteilung in Spektrallinien **79**, 722.

Burgers, W. G. Röntgenographische Untersuchung des Verhaltens von Ba O—Sr O-Gemischen beim Glühen **80**, 352.

Burgsmüller, Wilhelm. Tieftemperatur-Zugfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle **80**, 299.

Byczkov, N. s. Akulov, N. **78**, 808.

Calvert, Henry R. Die Zerlegung von Wasserstoffmolekülen durch Stöße mit optisch angeregten Xenonatomen **78**, 479.

Carlsson, Erik. Die Nicht-Diagrammlinien der $K\alpha$-Strahlung von Aluminium **76**, 471.
— Schwache Linien der K-Spektra von 42 Mo und 47 Ag **80**, 604.
— s. Sandström, Arne **80**, 597.
Carrelli, A. und Went, J. J. Intensitätsmessungen im Raman-Spektrum **76**, 236.
— — Über den Ramaneffekt in Flüssigkeiten **80**, 232.
Casimir, H. Bemerkung zur Theorie der Störungen in Hyperfeinstrukturen **77**, 811.
Cassie, A. B. D. und Bailey, C. R. Ultrarote und Ramanbanden des Kohlendioxyd-, Kohlenoxysulfid- und Schwefelkohlenstoff-Moleküls **79**, 35.
Cavalloni, F. Über die Verteilung der Intensitäten in den $N_2\alpha$- und $NO\beta$-Banden **76**, 527.
Cittert, P. H. van s. Burger, H. C. **79**, 722.
Classen, A. und Veenemans, C. F. Dampfdruckbestimmungen von BaO, SrO, CaO und deren Mischungen aus Verdampfungsgeschwindigkeitsmessungen **80**, 342.
Claus, B. Versuche an unter Einwirkung von elektrischen Wechselfeldern schwingenden Flüssigkeiten **77**, 553.
Clay, J. Genaue und absolute Messung kleiner Kapazitäten **78**, 250.
Coehn, Alfred. Über die Annahme eines Elektrizitätstransportes in Metallen durch Sauerstoff **78**, 824.
Cordes, H. und Sponer, H. Die Molekülabsorption der gemischten Halogenmoleküle im Vakuumultraviolett. II. Mitteilung **79**, 170.
Coster, D., Brons, H. H. und Bulthuis, H. Das Bandenspektrum des CO^+ **79**, 787.
Czerny, M. s. Barnes, R. Bowling **79**, 436.
— und Schottky, W. Über die Bedeutung der ultraroten Eigenschwingungen der Stoffe für ihre dielektrischen Verluste **78**, 220.
Dantzig, D. van s. Schouten, J. A. **78**, 639.
Datta, Arun. K. Über eine quantitative Untersuchung der Absorptionsspektren von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff **77**, 404.
Datta, Arun. C. Die im nahen Ultraviolett liegenden Banden des Siliciumchlorids **78**, 486.
—, S. s. Bose, D. M. **80**, 376.
Dehlinger, U. Über Umwandlungen von festen Metallphasen. IV. Kinetische Kurven eines Ausscheidungsvorgangs **79**, 550.
Despande, Advi Rao R. s. Samuel, R. **80**, 395.
Deutschbein, Otto. Die Deutung der linienhaften Emissions- und Absorptionsspektren der Chromphosphore **77**, 489.
Didlaukis, M. Zur Wanderungsgeschwindigkeit von Elektronen **77**, 352.
Diebner, K. Das Ionisationsvermögen künstlicher H-Strahlen **77**, 581.
Dommerich, Karl Hans. Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. IV. Plastizitätsbeginn gleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen **80**, 242.
Dreisch, Th. Die Gesamtemission heißer Kohlensäure **79**, 711.
Duschinsky, F. Der Einfluß von Zusammenstößen auf die Abklingzeit der Na-Resonanzstrahlung **78**, 586.
Eastwood, E. s. Lochte-Holtgreven, W. **79**, 450.
Ebert, H. Über den Begriff der relativen Feuchtigkeit, insbesondere bei hohen Temperaturen **76**, 163.
Eckardt, A. s. Rausch von Traubenberg, H. **80**, 557.
Ehrenfest, P. Einige die Quantenmechanik betreffende Erkundigungsfragen **78**, 555.
Ehrenhaft, Felix. Bemerkungen zu der Abhandlung von E. Wasser: „Über Ladungsmessungen an Selenteilchen bei hohen Gasdrucken“ **80**, 402.
Eisler, Hanns. Der Durchschlag als statische Ionisation **79**, 266; Berichtigung 851.
Elenbaas, W. Der Gradient in der positiven Quecksilbersäule **78**, 603.
— (experimentell mitbearbeitet von W. F. van Peype). Magnetische Eigenschaften dünner Metallschichten **76**, 829.
Engel, K. Bemerkung über das Raumladungsfeld des gaskonzentrierten Elektronenstrahls **79**, 231.

Englert, E. und Schuster, K. Über die Änderung des Reflexionsvermögens des Wismuts durch Magnetisierung **79**, 194.

Erk, S. Entgegnung zu der Arbeit von M. Reiner: „Haftet eine Flüssigkeit an einer Wand, die sie nicht benetzt?“ **79**, 141.

Fahrenhorst, W. und Schmid, E. Über die plastische Dehnung von α-Eisenkristallen **78**, 383.

Fermi, E. s. Bethe, H. **77**, 296.

Finkelnburg, W. und Steiner, W. Über die Absorptionsspektren des hochkomprimierten Sauerstoffs und die Existenz von O_4-Molekülen. I. Die ultravioletten Banden zwischen 2900 und 2300 Å **79**, 69.

Fock, V. Berichtigung **76**, 852.

Fokker, A. D. und Gorter, C. J. Die Kraftwirkungen zwischen bewegten Ladungen **77**, 166.

Frank, Philipp. Lichtstrahlen und Wellenflächen in allgemein anisotropen Körpern **80**, 4.

Franz, K. s. Herzberg, G. **76**, 720.

Fréedericksz, V. und Michailow, G. Die Abhängigkeit der piezoelektrischen Konstante bei Quarz von der Temperatur **76**, 328.

Frerichs, Rudolf. Zum Bogenspektrum des Schwefels **80**, 150.

Freudenberg, Kurt s. Kuhn, Heinrich **76**, 38; Berichtigung 564.

Freundlich, H. F. W. s. Becker, R. **80**, 292.

Fricke, Hans. Die Durchschlagsspannung von Stickstoff im behinderten Entladungsgebiet bei Spannungen bis 70 kV **78**, 59.

—, Werner. Über den Quereffekt der Magnetostriktion **80**, 324.

Friedländer, E., Kallmann, H., Lasareff, W. und Rosen, B. Über die Dissoziation von Molekülionen durch Stoß **76**, 60.

— — — — Über den Stoß langsamer Elektronen in Gasen. III. Bildung von mehrfach geladenen Molekülionen **76**, 70.

Frisch, R und Segrè, E. Über die Einstellung der Richtungsquantelung. II. **80**, 610.

Fröhlich, Herbert. Über die Lage der Absorptionsspektra photochemisch verfärbter Alkalihalogenidkristalle **80**, 819.

Fürth, Reinhold. Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. I. Vorbemerkung **79**, 275.

Fues, E. Zur Begründung der Wentzel-Brillouinschen Eigenwertberechnung **78**, 580; Berichtigung **79**, 699.

Fujioka, Y. Zur Dispersionstheorie im metallischen Leiter **76**, 537.

Gapon, E. N. Zur Theorie des Atomkerns **79**, 676.

Gaviola, E. und Pringsheim, Peter. Über die Woodsche Methode zur Trennung der *D*-Linien **78**, 211.

Gebauer, R. s. Rausch von Traubenberg, H. **78**, 309; **80**, 557.

Gehrts, A. und Vatter, H. Der Anteil der positiven Ionen am Stromübergang im Niederspannungsbogen **79**, 421.

Geiger, H. Bemerkung zur Arbeit Neufeldt über die Struktur von Absorptionskanten leichter Elemente **76**, 420.

Gemant, A. Einfluß hochfrequenter Überlagerungen auf den Koronastrom **78**, 240.

Genard, J. Über die Auslöschung und Fluoreszenz des Joddampfes durch hohe magnetische Felder **77**, 791.

Gerlach, W. und Schütz, W. Untersuchungen an Radiometern. IV. **78**, 43; Berichtigung **79**, 700.

Ghosh, Chandrasekhar. Das Bandenspektrum des Chromoxyds **78**, 521.

Glaser, Walter. Über geometrisch-optische Abbildung durch Elektronenstrahlen **80**, 451.

Glocker, R. Quantenphysik der biologischen Röntgenstrahlenwirkung **77**, 653.

Göler, Frhr. v. und Sachs, G. Zur Kinetik von Kristallisationsvorgängen **77**, 281.

Görlich, P. Zur Theorie des Multiplex-Stufengitters **80**, 105.

— und Lau, E. Quantitative Messungen mit dem Multiplexinterferenzspektroskop **77**, 746.

Gorter, C. J. s. Fokker, A. D. **77**, 166.

Grassmann, Peter. Der Ramaneffekt wässeriger Nitratlösungen **77**, 616.

Groenewold, H. J. Bemerkung zur Theorie der Röntgenabsorption in molekularen Gasen **76**, 766.

Gregory, C. Berechnung von spezifischen Wärmen zweiatomiger Gase nach der Quantenstatistik **78**, 791.

Groß, B. Zur Druckabhängigkeit der Ionisation durch Ultrastrahlung **78**, 271.

— Über die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Ionisation bei Ultrastrahlung **80**, 125.

Güntherschulze, A. und Betz, Hans. Neue Untersuchungen über die elektrolytische Ventilwirkung. V. Die Eigenschaften der Funken **78**, 196.

— und Keller, F. Die Abhängigkeit der Helligkeit des Elektronenstoßleuchtens des Calciumwolframates von der Energie der stoßenden Elektronen **77**, 528.

— — Der Normalgradient der Gase. (Supraleitung in Edelgasen) **77**, 703.

— — Nachtrag zu der Veröffentlichung: „Die spektralen Leuchtzonen vor Glimmentladungskathoden“ **79**, 563.

— und Schnitger, Herbert. Mindeststromstärke des normalen Kathodenfalles und der positiven Raumsäule **77**, 333.

Gyulai, Z. Beiträge zur Kenntnis elektrischer Leitfähigkeit deformierter NaCl-Kristalle **78**, 630.

Haase, Th. s. Klumb, Hans. **76**, 322.

Haringhuizen, P. J. s. Ornstein, L. S. **77**, 788.

Hase, Hermann. Die Elektronenemission der Metalle unter Einwirkung monochromatischer Röntgenstrahlen **80**, 670.

Hecht, Karl. Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in isolierenden Kristallen **77**, 235.

Hedfeld, K. und Lueg, P. Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens. **77**, 446.

Heil, Oskar. Messung der Lebensdauer von angeregtem NO_2 **77**, 563.

Heimer, Tage. Untersuchung über die Kohlenwasserstoffbande λ 3143 **78**, 771.

Heisenberg, W. Über den Bau der Atomkerne **77**, 1; II, **78**, 156; III. **80**, 587.

Heitler, W. Halbklassische Theorie der chemischen Bindung **79**, 143.

Held, E. F. M. van der und Ornstein, L. S. Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit $2P - 1S$ des Natriums durch absolute Intensitätsmessungen an Flammen **77**, 459.

Helfenbein, A. s. Akulov, N. **78**, 808.

Henrici, Adolf. Die Ultraviolettabsorption der Halogenderivate des Methans **77**, 35.

Hertz, G. Ein Verfahren zur Trennung von gasförmigen Isotopengemischen und seine Anwendung auf die Isotopen des Neons **79**, 108; Berichtigung **79**, 700.

Herzberg, G. u. Franz, K. Fluoreszenz des H_2CO (Anregungsbedingungen und Schwingungsanalyse) **76**, 720.

Herzberger, M. s. Boegehold, H. **78**, 445.

Herzog, R. O. und Kudar, H. C. Zur kinetischen Theorie der Flüssigkeit **80**, 217.

Hess, E. Quantitative Untersuchungen zur Reibungselektrizität **78**, 430.

Hettich, A. und Steinmetz, H. Piezoelektrische Versuche nach der Methode von Giebe und Scheibe **76**, 688.

Hettner, G. Eine Doppelbande des festen Chlorwasserstoffs, **78**, 141.

Hevesy, G. v. und Alexander, E. Intensitätsverhältnisse im *L*-Gebiet der seltenen Erden **78**, 576.

—, Seith, W. und Keil, A. Die Auflockerungswärme des Bleigitters **79**, 197.

Hilsch, R. Der Elektronenstoß an Kristallschichten zum Nachweis optischer Energiestufen **77**, 427.

— und Pohl, R. W. Vergleich des photographischen Elementarprozesses in Alkali- und Silbersalzen **77**, 421.

Hippel, A. v. Die Gesetze des Kathodenfalls **76**, 1.

— Entgegnung auf die vorstehende Bemerkung von Herrn Walther **77**, 277.

— Die Entwicklungsgeschichte des elektrischen Funkens und seiner Vorentladungen **80**, 19.

Hirone, Tokutarô s. Honda, Kôtarô **76**, 80.

Hochberg, B. Über die gleichmäßige Verteilung der Beimengungen im

Kristalle beim Tempern. (Vorläufige Mitteilung und Kritik der Quittnerschen Erwiderung) **77**, 547.

Hönl, H. Eine Bemerkung zur Zerstrahlungshypothese der Materie **77**, 317.

Holzer, W. Optische Untersuchung der Funkenzündung in Luft von Atmosphärendruck mittels des unterdrückten Durchbruchs **77**, 676.

Honda, Kôtarô, Nishina, Tamotu und Hirone, Tokutarô. Eine Theorie der durch hydrostatischen Druck verursachten Änderung des elektrischen Widerstandes in Metallen **76**, 80.

Houtermans, F. G. Über eine neue Form von Lichtquellen zur Anregung der Resonanzfluoreszenz von Metalldämpfen, insbesondere des Quecksilbers. **76**, 474.

— s. Knoll, M **78**, 340.

Hubmann, W. Über die Querleitfähigkeit in festen Dielektriken **80**, 252.

Hückel, Erich. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III. **76**, 628.

Hummel, J. N. Untersuchungen am Elektronenzählrohr **76**, 483.

Hund, F. Berechnung der Elektronenverteilung in einer zweiatomigen Molekel nach der Methode von Thomas und Fermi **77**, 12.

Jabłonski, A., Pringsheim, Peter und Rompe, R. Über die durch Absorption in den Na-Banden angeregte Banden- und Linienfluoreszenz des Natriumdampfes **77**, 26.

Jackson, D. A. Das Kernmoment des Indiums **80**, 59.

Jaumann, Johannes. Ein eigenartiger Schwingungszustand einer Blattfeder. **79**, 235.

Jensen, Hans. Die Ladungsverteilung in Ionen und die Gitterkonstante des Rubidiumbromids nach der statistischen Methode **77**, 722.

— Über einige für die Theorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien wichtige Integrale **80**, 448.

Johannson, H. und Scherzer, O. Über die elektrische Elektronensammellinse. **80**, 183.

Jonker, C. C. s. Kramers, H. A. **80**, 178.

Jones, E. G. s. Schüler, H. **76**, 14; **77**, 701, 801.

Jordan, P. Über die Multiplikation quantenmechanischer Größen **80**, 285.

Josephy, B. Die Reflexion von Quecksilber-Molekularstrahlen an Kristallspaltflächen **80**, 755.

Kahanowicz, Marya. Über die seitliche Strahlung und die Natur der färbenden Substanz im natürlichen blauen Steinsalz **76**, 283.

Kalabuchow, N. Über den Sättigungsstrom bei lichtelektrischer Leitung des röntgenisierten Steinsalzes **80**, 534.

Kalckhoff, G. Über die Geschwindigkeitsverteilung der an Isolatoren ausgelösten Sekundärelektronen **80**, 305,

Kallmann, H. s. Friedländer, E. **76**, 60, 70.

— und Lasareff, W. Über die Isotopenuntersuchungen. (Sauerstoff, Neon und Chlor.) **80**, 237.

—, Lasareff, W. und Rosen, B. Bildung, Nachweis und Absorption von langsamen Neutralstrahlen **76**, 213.

Kasperowicz, W. Über die Spaltung des Absorptionsspektrums bei Temperaturerniedrigung **76**, 481.

Kast, W. Anisotrope Flüssigkeiten („flüssige Kristalle") im elektrischen Felde. II. **76**, 19.

— Abweichungen von der Summenregel im Spektrum des Strontiums **79**, 731; Berichtigung **80**. 414.

Katalinić, Marin. Flüssigkeitsströmungen und Raumladung an Drahtelektroden im Wasser **77**, 257.

Keil, A. s. Hevesy, G. v. **79**, 197.

Keller, F. s. Güntherschulze, A. **77**, 528, 703; **79**, 563.

Kern, Rudolf s. Schaefer, Clemens. **78**, 609.

Kersten, M. Zur magnetischen Analyse der inneren Spannungen **76**, 505.

Kirchner, F. Über die Struktur dünner Kristallschichten **76**, 576.

Klarfeld, B. Die Zündspannung von Helium, Neon und Argon in Gegenwart von Hg-Dampf **78**, 111.

Klein, Emil. Zu A. Güntherschulze: Elektronen, Protonen und der sogenannte Elektromagnetismus **77**, 415.
—, O. Zur Berechnung von Potentialkurven für zweiatomige Moleküle mit Hilfe von Spektraltermen **76**, 226.
— Zur Frage der quasimechanischen Lösung der quantenmechanischen Wellengleichung **80**, 792.
Kluge, W. und Rupp, E. Elektronenbeugung und lichtelektrische Wirkung an Alkalimetalloberflächen. Erster Teil. Arbeitsmethode **77**, 82.
Klumb, Hans und Haase, Th. Über die Ultraviolettdurchlässigkeit dünngeblasener Glasfenster **76**, 322.
Knauer, Friedrich. Über die Streuung von Molekularstrahlen in Gasen I. **80**, 80.
Kneser, H. O. und Zühlke, J. Einstelldauer der Schwingungsenergien bei CO_2 und N_2O **77**, 649.
Knoll, M., Houtermans, F. und Schulze, W. Untersuchung der Emissionsverteilung an Glühkathoden mit dem magnetischen Elektronenmikroskop **78**, 340.
— und Ruska, E. Das Elektronenmikroskop **78**, 318; Nachtrag **79**, 699.
Köhler, Johannes. Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle. IV. Dichtebestimmungen an reinen Salzkristallen und an Steinsalz mit Schwermetallzusatz **78**, 375.
Kolhörster, Werner. Vorschlag zur einheitlichen Bezeichnung der Ionisierungsstärke in Gasen **79**, 682.
Kondorsky, E. s. Akulov, N. **78**, 801.
Kondratiew, V. und Polak, L. Die Verstärkung der Prädissoziation durch Stöße und das Beersche Gesetz **76**, 386.
Koopmans, T. s. Kramers, H. A. **80**, 178.
Kramers, H. A., Jonker, C. C. und Koopmans, T. Wigners Erweiterung des Thomas-Kuhnschen Summensatzes für ein Elektron in einem Zentralfeld **80**, 178.
Krebs, A. Über die Abstoßungsexponenten der Alkalihydride **80**, 134.
— und Landsberg, H. Untersuchungen an schnellschwingenden Pendeln in Flüssigkeiten **79**, 776; Berichtigung **80**, 558.
Krefft, Hermann. Über das Wiedervereinigungsspektrum der positiven Säule in Metalldämpfen mit Dublettserien **77**, 752.
Kroll, Wolfgang. Ein Beitrag zur Theorie der thermoelektrischen Effekte **77**, 322.
— Zur Theorie der thermoelektrischen Effekte bei tiefen Temperaturen **80**, 50.
Kronig, R. de L. Zur Theorie der Supraleitfähigkeit **78**, 744; II. **80**, 203.
Kruithof, A. A. s. Ornstein, L. S. **76**, 780; **77**, 287.
Kudar, H. C. Ein wellenmechanisch-klassisches Bild des Neutrons **78**, 279.
— Bemerkung zur Quantentheorie der Schmelzwärme. (Vorläufige Mitteilung.) **79**, 529.
— s. Herzog, R. O. **80**, 217.
Küstner, Hans. Eine Verbesserung des Filterdifferenzverfahrens zur Erzielung intensiver monochromatischer Röntgenstrahlen **77**, 52.
Kuhn, Heinrich. Über Spektren von unecht gebundenen Molekülen (Polarisationsmolekülen) K_2, Na_2, Cs_2 und Verbreiterung von Absorptionslinien **76**, 782.
— und Freudenberg, Kurt. Über das Absorptionsspektrum des Quecksilberdampfes **76**, 38; Berichtigung 564.
Kulp, M. Druckverbreiterung und Druckverschiebung von Spektrallinien **79**, 495.
Kunze, Paul. Magnetisches Spektrum der Höhenstrahlen **79**, 203.
— Magnetische Ablenkung der Höhenstrahlen in der Wilsonkammer **80**, 559.
Kussmann, A. und Seemann, H. J. Der Einfluß plastischer Verformung auf die Suszeptibilität dia- und paramagnetischer Metalle **77**, 567.
Ladenburg, R. und Wolfsohn, G. Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie. III. Die Dispersion des Sauerstoffs zwischen 6000 und 1920 Å. **79**, 42.
Lampe, Hermann. Messung kleiner Kapazitäten **79**, 254.

Landau, L. und Rosenkewitsch, L. Über die Theorie des elektrischen Durchschlages von A. Joffé **78**, 847.
Landsberg, H. s. Krebs, A. **79**, 776; **80**, 558.
Langseth, A. Feinstruktur von Ramanbanden. II. Das Ramanspektrum von Ammoniak in wässeriger Lösung **77**, 60.
Lasareff, W. s. Friedländer, E. **76**, 60, 70.
— s. Kallmann, H. **76**, 213; **80**, 237.
Lau, Ernst. Multiplex-Stufengitter **80**, 100.
— s. Görlich, P. **77**, 746.
— und Ritter, Erich. Das Multiplex-Interferenzspektroskop im Vergleich mit anderen Interferenzspektroskopen **76**, 190.
Leiss, Carl. Neue Form eines ultraviolettdurchlässigen Polarisationsprismas **76**, 851.
— Quarz-Doppel-Monochromator und Vario-Illuminator mit Spiegeln (statt Linsen) für das Gebiet von 0,2 bis 3 mμ **77**, 412; Berichtigung **77**, 833.
— Über ein vereinfachtes registrierendes Ultrarot-Spektrometer **78**, 704.
Lengyel, B. Röntgenographische Untersuchungen über die Rolle des Kristallwassers in Zeolithen **77**, 133.
Lenz, Ernst. Die Wiedervereinigung von Ionen in Luft bei niederen Drucken **76**, 660.
—, W. Über die Anwendbarkeit der statistischen Methode auf Ionengitter **77**, 713.
— Allgemeine Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien **80**, 423.
Lichtenberger, F. Remanenz und Hysteresis der Magnetostriktion bei Nickel **77**, 395.
Lihotzky, E. Isoplanatische Abbildung durch zentrierte optische Systeme **78**, 452.
Lindeman, H. s. Ornstein, L. S. **80**, 525.
Lochte-Holtgreven, W. und Eastwood, E. Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens **79**, 450.
Lüdi, F. Bemerkung zur Auslösung von Elektronen aus einer negativen Sonde durch angeregte Atome oder positive Ionen **76**, 319.
Lueg, P. s. Hedfeld, K. **77**, 446.
Lundquist, Osvald. Röntgenemissionsspektrum und chemische Bindung. I. Über Fluoreszenzanregung des $K\alpha_1\alpha_2$-Dubletts des Schwefels **77**, 778.
Lustig, A. und Reiss, M. Bemerkungen zu den Arbeiten von R. Nestle und K. Schäfer: „Verdampfungserscheinungen an Quecksilbertröpfchen und ihr Einfluß auf die Messung des elektrischen Elementarquantums“ **79**, 696.
— und Söllner, A. Über Photophorese von Silberpartikeln **79**, 823.
Mäder, Martin. Reichweiten und Gesamtionisation von α-Strahlen in Gasen **77**, 601.
Magliano, H. Bemerkungen über die Absorption der Resonanzlinie 2537 im Quecksilberdampf **76**, 793.
Magnusson, Torsten. Die N-Reihe der Elemente 73 Ta—81 Tl. I **79**, 161.
Mahajan, L. D. Über den Einfluß störender Faktoren und der Temperatur auf die Flüssigkeitstropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit **79**, 389.
Mannkopff, R. Anregungsvorgänge und Ionenbewegung im Lichtbogen **76**, 396.
Masch, Karl. Über Elektronenionisierung bei geringen und hohen Drucken **79**, 672.
Masuch, V. Die Ionisierung durch Gamma- und Höhenstrahlen in Sauerstoff und Xenon **79**, 264.
Matossi, F. s. Barnes, R. Bowling **76**, 24.
Maurer, Georg. Vielfachstreuung von α-Strahlen in dünnen Metallfolien **78**, 395.
Meissner, W. und Steiner, K. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XVIII. Über das Verhalten von supraleitendem Zinn beim Auftreffen langsamer Elektronen **76**, 201.
— — Der Dampfdruck des Wasserstoffs nach Anreicherung des schwereren Isotops **79**, 601.
— — Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XX. Ein Versuch, das Neutron in der Atmosphäre nachzuweisen **80**, 1.
Meitner, Lise und Philipp, Kurt. Die γ-Strahlen von ThC und ThC'' und die Feinstruktur der α-Strahlen **80**, 277.

Messerschmidt, W. Über Schwankungsmessungen der Ultrastrahlung **78**, 668.
Metag, Walter. Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle. III. Zusätze von Schwermetallchloriden **78**, 363.
Meyer, Herbert. Vergütungsuntersuchungen an der Zink—Aluminium-Legierung von der Zusammensetzung Al_2Zn_3 **76**, 268; Bemerkung dazu **77**, 138; Nachtrag dazu **78**, 854.
Michailow, G. s. Fréedericksz, V. **76**, 328.
Milatz, J. M. W. s. Takamine, T. **78**, 169.
Mitchell, Allan C. G. Zur Frage nach der Dissoziation durch Stoß positiver Ionen. (Erwiderung auf eine Arbeit von A. Schechter.) **78**, 138.
Möller, H. G. und Stoppel, R. Ausschläge elektrischer Natur bei kurzgeschlossenen Elektrometern **77**, 246.
Mönch, G. Über die optische Durchlässigkeit von Cu_2O im Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit. **78**, 728.
— und Willenberg, H. Notiz zur Ultrarot-Photographie **77**, 170.
Mrowka, Bernhard. Wellenmechanische Berechnung der Polarisierbarkeit des Wasserstoffmoleküls **76**, 300.
— Diamagnetische Suszeptibilität und Refraktion nach der Wellenmechanik **80**, 495.
Mrozowski, S. Stoßerscheinungen bei optischer Anregung verschiedener Quecksilberisotope **78**, 826; Berichtigung **79**, 562.
— Bemerkungen über die Leuchtdauer der Quecksilberresonanzlinie 2537 Å **78**, 844.
Müller, G. Zur Quantentheorie des Rotationszerfalls zweiatomiger Moleküle **79**, 595.
Murakawa, K. Bemerkung zu der Arbeit von H. Schüler und E. G. Jones: Hyperfeinstrukturen und Kernmomente des Quecksilbers. II. **77**, 699.
Murmann, Hans. Die optischen Konstanten durchsichtigen Silbers **80**, 161.
Nestle, Rudolf. Verdampfungserscheinungen an Quecksilberteilchen und ihr Einfluß auf die Messung des elektrischen Elementarquantums **77**, 174.
Nielsen, J. Rud. Das Ramanspektrum wässeriger Lösungen von Natrium- und Kaliumhydroxyd **76**, 55.
Nikuradse, Alexander. Zur Deutung des Stromleitungsmechanismus in dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen Feldern **77**, 216.
Nishina, Tamotu s. Honda, Kôtarô. **76**, 80.
Nussbaumer, Berta. Experimentelle Ermittlung des ersten Piezo-Moduls von Quarz **78**, 781.
Ollano, Z. Über den spektroskopischen Nachweis der Existenz des Hydroxoniumions $(H_3O)^+$. Ramaneffekt von Überchlorsäure und Perchloraten **77**, 818.
Ollendorff, F. und Wendt, G. Relativistische Korrektur der Abbildungsgesetze einer magnetischen Sammellinse für Kathodenstrahlen **76**, 655.
Ornstein, L. S. s. Held, E. F. M. van der **77**, 459.
— s. Takamine, T. **78**, 169.
—, Brinkman, H. und Beunes, A. Prüfung der Comptonschen Bogentheorie durch Messung der Bogengastemperatur als Funktion des Druckes **77**, 72.
— und Burger, H. C. Eine Eichmethode für eine Normallampe mit Linienspektrum **76**, 777.
— und Haringhuizen, P. J. Optische Bestimmung der Temperatur in Entladungsröhren **77**, 788.
— und Kruithof, A. A. Das Bestehen einer Boltzmannschen Verteilung für die Bandenniveaus bei durch Elektronenstoß angeregtem Wasserstoff. **76**, 780.
— und Kruithof, A. A. Ein Versuch über die Rekombination von Wasserstoffatomen an metallischem und oxydiertem Nickel **77**, 287.
— und Lindeman, H. Die Anregungsfunktionen des atomaren Wasserstoffs **80**, 525.
— und Vreeswijk jr., J. A. Messung des Intensitätsverhältnisses der Bor-Isotope B_{10} und B_{11} **80**, 57.

Ornstein, L. S. und Wyk, W. R. v. Optische Untersuchung des Akkommodationskoeffizienten der Molekulartranslation und dessen Verteilungsfunktion in einem verdünnten Gase **78**, 734.
Orowan, E. Bemerkung zu den Arbeiten von F. Zwicky über die Struktur der Realkristalle **79**, 573.
— s. Becker, R. **79**, 566.
Ostermann, Hans und Schmoller, Fritz v. Quantitative Auswertung des Matteuccieffektes **78**, 690.
Pauli, W. Einige die Quantenmechanik betreffende Erkundigungsfragen **80**, 573.
Peierls, R. Zur Theorie des Diamagnetismus von Leitungselektronen **80**, 763.
Penning, F. M. Über die ionisierende Wirkung der mittels Resonanzstrahlung gebildeten metastabilen Neonatome. **78**, 454.
Petersen, H. Zur Theorie der Röntgenabsorption molekularer Gase **76**, 768; **80**, 258.
Peype, W. F. van s. Elenbaas, W. **76**, 829.
Philipp, Kurt s. Meitner, Lise **80**, 277.
Piatti, Luigi. Über das plastische Grenzverhalten des unter Wasser zugbeanspruchten natürlichen Steinsalzes. **77**, 401.
Plümer, Arnold. Über die Trägerbildungsspannung des Heliums **77**, 356.
Pohl, R. W. s. Hilsch, R. **77**, 421.
Pohlman, R. Ultrarotspektren von Ammoniumsalzen im Gebiet ihrer anomalen spezifischen Wärme **79**, 394.
Polak, L. s. Kondratiew, V. **76**, 386.
Posener, Lotte. Zur Theorie des Elektronenmikroskops **80**, 813.
Prásnik, Leopold. Über den Ausbrennvorgang der im Vakuum geglühten Drähte. III **77**, 127.
Pringsheim, Peter. s. Gaviola, E. **78**, 211.
— s. Jabłonski, A. **77**, 26.
Prins, J. A. Einfluß der Abschirmung auf die Intensitäten der Röntgendiagrammlinien **77**, 478.
— und Takens, A. J. Die Emissionsreihen im ultraweichen Röntgengebiet. **77**, 795.
Putilov, C. Zur Frage nach dem Gesetz der Wechselwirkung der Ionen **76**, 814.
— Über ein Paradoxon betreffend das Gleichgewicht der Strahlungsenergie. **76**, 826.
Raether, Heinz. Reflexion von schnellen Elektronen an Einkristallen **78**, 527.
Raha, P. K. s. Bose, D. M. **80**, 361.
Rasetti, F. Über die Anregung von Neutronen in Beryllium **78**, 165.
Rasmussen, Ebbe. Über das Bogenspektrum der Radiumemanation **80**, 726.
Rausch von Traubenberg, H., Eckardt, A. und Gebauer, R. Über den Nachweis von γ-Strahlen bei der Zertrümmerung von Lithium **80**, 557.
—, Gebauer, R. und Schrödinger, E. Über das Verhalten des Starkeffekts bei plötzlichen Feldänderungen. **78**, 309.
Ray, Brati Sankar. Über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels. **78**, 74.
Ray-Chaudhuri, D. P. Das Gesetz der Additivität für den Diamagnetismus. **77**, 271.
Regener, E. Der Energiestrom der Ultrastrahlung **80**, 666.
Reiner, Markus. Haftet eine Flüssigkeit an einer Wand, die sie nicht benetzt? **79**, 139.
Reiss, M. s. Lustig, A **79**, 696.
Renninger, M. Über den Einfluß der Gitterbindung auf die $K\alpha$-Linie des Kohlenstoffs **78**, 510.
Rexer, Ernst. Additive Verfärbung von Alkalihalogenidkristallen. II. Ultramikroskopische Diffusionsbefunde. **76**, 735.
Ritschl, Rudolf. Die Hyperfeinstruktur der Bogenlinien und das Kernmoment von Kupfer **79**, 1.
Ritter, Erich s. Lau, Ernst **76**, 190.
Rompe, R. s. Jabłonski, A **77**, 26.
Rosen, B. s. Friedländer, E. **76**, 60, 70.
— s. Kallmann, H. **76**, 213.
Rosenfeld, L. Über eine mögliche Fassung des Diracschen Programms zur Quantenelektrodynamik und deren formalen Zusammenhang mit der Heisenberg-Paulischen Theorie **76**, 729.
Rosenkewitsch, L. s. Landau, L. **78**, 847.

Ruhemann, Martin. Röntgenographische Untersuchungen an festem Stickstoff und Sauerstoff **76**, 368.

Rupp, E. Über eine Widerstandsänderung durch magnetische Felder an lichtelektrischen Sperrschicht- und Kristallzellen **76**, 597.

— Beugung schneller Protonen an Goldfolien **78**, 722.

— Bemerkung zu F. Waibel, Über die Natur der Spontanströme bei Belichtung verschiedener Detektorsubstanzen **79**, 562.

— Über die Polarisation der Elektronen bei zweimaliger 90°-Streuung **79**, 642.

— Über die Elektrizitätsbewegung durch Licht, Wärme und Kathodenstrahlen in Bleiglanz-Einkristallen **80**, 483.

— s. Kluge, W. **77**, 82.

Ruska, Ernst s. Borries, Bodo von **76**, 649.

— s. Knoll, M. **78**, 318; **79**, 699.

Rydberg, Ragnar. Über einige Potentialkurven des Quecksilberhydrids **80**, 514.

Ryde, Nils. Über den Starkeffekt im Argonspektrum **77**, 515.

— Optische Untersuchungen von Entladungen durch kondensierte Funken in verdünnten Gasen **79**, 626.

Sachs, G. s. Göler, Frhr. v. **77**, 281.

Sambursky, S. Zum Intensitätsabfall in verbotenen Serien **76**, 132.

— Zur Entstehungsursache einiger verbotener Linien im Spektrum des Hg II. **76**, 266.

Samuel, R. und Despande, Advi Rao R. Absorptionsspektren komplexer Salze der Metalle Cr, Mn, Ru, Rh, Pb, Re, Os, Ir und Pt **80**, 395.

Sandström, Arne und Carlsson, Erik. Einige vorläufige Aufnahmen von Emissions- und Absorptionsspektren mit gebogenen Kristallen als Transmissionsgitter **80**, 597.

Satô, Mizuho. Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung **80**, 822.

Schaefer, Clemens und Kern, Rudolf. Absorption von Tetrachlorkohlenstoff im Ultraroten **78**, 609.

Schaefer, H. Absolutmessung der Hochfrequenzleitfähigkeit von Flüssigkeiten bei 3 m Wellenlänge **77**, 117.

Schäfer, Karl. Verdampfungserscheinungen an Quecksilbertröpfchen **77**, 198.

Schallamach, A. s. Suhrmann, R. **79**, 153.

Schaper, Ilsemarie s. Becker, A. **79**, 186.

Scharf, K. und Weinbaum, O. Über das Verhalten von Sperrschicht-Photozellen bei Belichtung mit Röntgenstrahlen **80**, 465.

Schaumann, Hildegard. Ultraviolettabsorption von Nitraten und Chromaten bei 20° K **76**, 106.

Schenk, Dankwart. Über die Relaxationszeit geglühter Kupfer- und Aluminiumdrähte bei Torsionsschwingungen **78**, 470.

Scherzer, O. Zur Theorie der elektronenoptischen Linsenfehler **80**, 193.

— s. Johannson, H. **80**, 183.

Schmid, E. s. Fahrenhorst, W. **78**, 383.

Schmoller, Fritz v. s. Ostermann, Hans **78**, 690.

Schnitger, Herbert s. Güntherschulze, A. **77**, 333.

Schönrock, Otto. Die Mischungsregel für die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene **78**, 707.

Scholz, Kurt. Zur quantenmechanischen Berechnung von Intensitäten ultraroter Banden **78**, 751.

Schottky, W. s. Czerny, M. **78**, 220.

Schouten, J. A. und Dantzig, D. van Generelle Feldtheorie **78**, 639.

Schröder, Hans Joachim. Zur Strukturempfindlichkeit der Ultraviolettfärbung und Erregung von Salzkristallen **76**, 608.

Schrödinger, E. s. Rausch von Traubenberg, H. **78**, 309.

Schubin, S. Über die neue Diracsche Feldtheorie **78**, 539.

Schüler, H. und Jones, E. G. Über den Isotopenverschiebungseffekt bei Hg, Tl und Pb **76**, 14.

— — Erwiderung auf die vorstehende Bemerkung Herrn Murakawas **77**, 701.

— — Über Störungen von Hyperfeinstrukturtermen des Quecksilbers **77**, 801.

Schütz, Wilhelm. Über den Induktionseffekt an den Enden eines tordierten ferromagnetischen Drahtes in Beziehung zur Theorie der Magnetisierungskurve **78**, 697.
— s. Gerlach, W. **78**, 43; **79**, 700.
— Über die Magnetorotation zwischen den Zeemankomponenten **77**, 437.
Schütze, Willi. Über die Kohäsionsgrenzen synthetischer Kaliumhalogenidkristalle **76**, 135.
— Orientierungsabhängigkeit der Kohäsionsgrenzen synthetischer Kaliumchloridkristalle **76**, 151.
Schulwas-Sorokin, Frau R. D. Über einen charakteristischen Temperaturpunkt bei Seignettesalzkristallen **77**, 541.
Schulz, H. R. Abbildung durch Linsenfolgen und kontinuierlich geschichtete Medien **78**, 17.
— Geometrische Optik asphärischer Flächen **78**, 843.
Schulze, W. s. Knoll, M. **78**, 340.
—, Werner. Der Entladungsmechanismus im Geiger-Müllerschen Zählrohr und sein Zusammenhang mit Eigenschaften der normalen Glimmentladung **78**, 92.
Schumann, W. O. Über die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten. **76**, 707.
— Stromleitung in einem Dielektrikum, in dem nur eine Ionenart beweglich ist **79**, 532.
Schuster, K. s. Englert, E. **79**, 194.
Schwab, H. A. Über die Auswirkung der (geordneten) Rekombination freier Ladungsträger und einen äquivalenten Effekt **77**, 823.
Schweikert, G. Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes ohne Quantenhypothese auf der Grundlage der klassischen Statistik **76**, 679.
— Berechnung der langwelligen Grenze des lichtelektrischen Effektes aus dem Atomvolumen der Elemente **79**, 248.
Seemann, H. Korrektionsrechnungen für Röntgenspektrometer **79**, 661.
— Schiefe Initialemission von Glühelektronen aus kristallinisch rauhen Metalloberflächen **79**, 742.
Seemann, H. Der Einfluß der photographischen Entwicklungsfehler (Saum-Effekt) in der Spektrogrammetrie, insbesondere bei Bandkantenmessungen **80**, 506.
—, H. J. s. Kussmann, A. **77**, 567.
Segrè, E. s. Bakker, C. J. **79**, 655.
— s. Frisch, R. **80**, 610.
Seidl, F. Einfluß der Temperatur und der Feldstärke auf die elektrische Leitfähigkeit von Bernstein **76**, 565.
Seiffert, Alfred. Die Reflexion der Schallwellen in anisotropen dünnen Platten **76**, 407.
Seith, W. s. Hevesy, G. v. **79**, 197.
Selényi, P. Bemerkungen zu der Arbeit von R. Sewig: „Lichtelektrische Zellen mit dünnschichtigen Alkalikathoden". **77**, 420.
Seljakow, N. Der Plastizitätsmechanismus **76**, 535.
Sewig, Rudolf. Lichtelektrische Zellen mit dünnschichtigen Alkalikathoden. **76**, 91.
Sexl, Theodor. Bemerkung zur Streuung gleichartiger Teilchen **80**, 690.
Seyfarth, Hellmut. Bemerkung zur Formgebung von Blenden beim Arbeiten mit Elektronenstrahlen in Gasen. **76**, 395.
Siegbahn, Manne. Bemerkungen zu der Arbeit von H. Seemann: „Korrektionsrechnungen für Röntgenspektrometer" **80**, 413.
Sitte, Kurt. Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. V. Zur Theorie der Diffusion in Lösungen starker Elektrolyte **79**, 320.
— s. Zuber, Rudolf **79**, 306.
Sjögren, Karl. Über den Starkeffekt der Wasserstofflinien **77**, 290.
Smith, Donald P. Über die Elektrizitätsleitung des von Palladium okkludierten Sauerstoffs **78**, 815.
Söderqvist, Jonas. Das zweite Funkenspektrum des Natriums, Na III, im extremen Ultraviolett **76**, 316.
— Die Spektren Mg IV und Al V im extremen Ultraviolett **76**, 756.
— Die Spektren Na IV, Mg V. Al VI und Mg III, Al IV im extremen Ultraviolett **79**, 634.

Söllner, A. s. Lustig, A. **79**, 823.

Sommer, L. A. Über den langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums des Nachthimmellichtes **77**, 374.

— Über den langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums des Nachthimmellichtes **80**, 273.

Sommerfeld, A. Asymptotische Integration der Differentialgleichung des Thomas-Fermischen Atoms **78**, 283.

— Über die höheren Ionisierungsspannungen der Atome im Thomas-Fermischen Modell **80**, 415.

Spielhagen, W. Die Empfindlichkeit der Nullinstrumente bei Brückenschaltungen zum Messen von Wechselspannungen **77**, 346.

Spiwak, G. Über die Radiometerkräfte in verdünnten Gasen **77**, 123.

Sponer, H. s. Cordes, H. **79**, 170.

Steenbeck, Max. Plasmaschwingungen und selektive optische Reflexion der Metalle **76**, 260.

Steiner, K. s. Meissner, W. **76**, 201; **79**, 601; **80**, 1.

—, W. s. Finkelnburg, W. **79**, 69.

Steinmetz, H. s. Hettich, A. **76**, 688.

Steudel, E. Atomzertrümmerungsversuche an Aluminium und Stickstoff **77**, 139.

Steulmann, Gert. Die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl von Kaliumsalzen und Alkalihalogeniden **77**, 114.

Stier, H. Chr. Zur Deutung des Ramsaureffektes bei symmetrischen, zweiatomigen Molekülen **76**, 439.

Stierstadt, O. Über neue Erscheinungen der Widerstandsänderung von Wismuteinkristallen in Magnetfeldern. (Eine elektrische Methode der Kristallstruktur-Analyse.) I. Teil **80**, 636.

Stoppel, R. Die Raumladung in ihrer Beziehung zu den chemischen Komponenten der Atmosphäre **78**, 849.

— s. Möller, H. G. **77**, 246.

Straneo, Paolo. Einheitliche Feldtheorie der Gravitation und der Elektrizität **77**, 829.

Straumanis, M. und Weerts, J. Über die Ausscheidung der α-Phase im β-Messing **78**, 1.

Stuart, H. A. und Volkmann, H. Über den Zusammenhang zwischen der Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit und der geometrischen Struktur eines Moleküls **80**, 107.

Subbaraya, T. S. Serien im komplexen Spektrum des einfach ionisierten Quecksilbers Hg II **78**, 541.

Suhrmann, R. und Schallamach, A. Über das Zustandekommen des spektralen selektiven Photoeffektes an dünnen Alkalimetallhäuten **79**, 153.

Székely, Angelika. Eine einfache Methode zur Bestimmung des ersten Piezomoduls von Quarz aus Messungen am Quarzresonator **78**, 560.

Takamine, T., Ornstein, L. S. und Milatz, J. M. W. Absorptionsmessungen an Balmerlinien in einem Neon-Wasserstoffgemisch bei kondensierter Entladung **78**, 169.

Takens, A. J. s. Prins, J. A. **77**, 795.

Tamm, Ig. Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen **76**, 849.

— und Blochinzev, D. Über die Austrittsarbeit der Elektronen aus Metallen **77**, 774.

Teichmann, Horst. Über die Bedingungen, welche für das Auftreten einer selbständigen photoelektrischen Spannung notwendig sind **78**, 21.

Thieme, Otto. Lichtausbeute im Helium-, Quecksilber- und Stickstoffspektrum bei Anregung durch Elektronenstoß **78**, 412.

Tiede, E. und Brückmann, G. Zur Frage der Existenz eines Sperrschicht-Photoeffektes am Bleisulfid **80**, 302.

Tolansky, S. Die Kernmomente der leichteren Elemente **78**, 71.

Tuwim, L. Einige prinzipielle Bemerkungen über Versuche mit Höhenstrahlungskoinzidenzen **76**, 561.

— Über die Anwendungsgrenzen der mathematischen Theorien des vertikalen Zählrohreffekts der Höhenstrahlung und der Höhenstrahlungskoinzidenzen **77**, 815.

Valentiner, S. und Becker, G. Suszeptibilität und elektrische Leitfähigkeit von Kupfer-Mangan-Legierungen **80**, 735.

Vatter, H. s. Gehrts, A. **79**, 421.

Veenemans, C. F. s. Claassen, A. **80**, 342.

Vegard, L. Der sichtbare Teil des Nordlichtspektrums **78**, 567.

— Die Struktur von β-Stickstoff und die verschiedene Phosphoreszenzfähigkeit der beiden Formen des festen Stickstoffs **79**, 471.

Veldkamp, J. Einfluß des Gittertypus auf die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten **77**, 250.

Verleger, H. Der Halleffekt in Wismuteinkristallen **76**, 760.

Voges, Friedrich. Ein Fortschritt in der quantitativen chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen **80**, 542.

—, Helmut. Demonstration der Brennpunkts- und Auflösungseigenschaften des Feldes eines Zylinderkondensators an Kathodenstrahlen **76**, 390.

Volkmann, H. s. Stuart, H. A. **80**, 107.

Vreeswijk jr., J. A. s. Ornstein, L. S. **80**, 57.

Waibel, F. Der Becquereleffekt von Kupferoxydul als Sperrschichtphotoeffekt **76**, 281.

— Über die Natur der Spontanströme bei Belichtung verschiedener Detektorsubstanzen **78**, 423.

Wait, G. R. Das anomale Verhalten der magnetischen Permeabilität des Eisens in hochfrequenten Feldern **77**, 695.

Waller, I. Über die Magnetisierung von paramagnetischen Kristallen in Wechselfeldern **79**, 370.

Walles, E. Die Chappuisbanden des Ozons und des Borsäurespektrum **80**, 267.

Walther, Alexander. Bemerkung zum Artikel von Herrn v. Hippel „Elektrische Festigkeit und Kristallbau“ **77**, 275.

Wasser, E. Über Ladungsmessungen an Selenteilchen bei hohen Gasdrucken **78**, 492.

Weerts, J. s. Straumanis, M. **78**, 1.

Weiler, J. Die Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4 **80**, 617.

Weinbaum, O. s. Scharf, K. **80**, 465.

Weisskopf, V. Zur Theorie der Kopplungsbreite. Ergänzungen und Verbesserungen zu einer früheren Arbeit des Verfassers **77**, 398.

Weizel, W. Anregung von Edelgasen durch Stoß von Edelgasionen **76**, 258.

— und Beeck, O. Ionisierung und Anregung durch Ionenstoß **76**, 250.

Wendt, G. s. Ollendorff, F. **76**, 655.

Went, J. J. s. Carrelli, A. **76**, 236; **80**, 232.

Wessel, W. Zur quantentheoretischen Elektrodynamik. Invariante Formulierung der Diracschen Dispersionstheorie. III. **76**, 337.

Westphal, Wilhelm. Elementare wellentheoretische Ableitung der Abbildungsverhältnisse bei Hohlspiegeln und Linsen **77**, 644.

Wieland, K. Absorptions- und Fluoreszenzspektren dampfförmiger Quecksilberhalogenide. I. HgJ_2 **76**, 801; Berichtigung **77**, 702. II. $HgBr_2$ und $HgCl_2$ **77**, 157.

Willenberg, H. s. Mönch, G. **77**, 170.

Wohlwill, Max. Messung von elektrischen Dipolmomenten mit einer Molekularstrahlmethode **80**, 67.

Wolfsohn, G. s. Ladenburg, R. **79**, 42.

Wouda, J. Eine Apparatur zur schnellen Ausmessung von Mikrophotogrammen. **79**, 511.

Wurm, K. Zum Druckeffekt beim strahlungslosen Zerfall **76**, 309.

— Über eine die *D*-Linie des Natriums begleitende diffuse Bande **79**, 736.

Wyk, W. R. v. s. Ornstein, L. S. **78**, 734.

Yao, Y. T. Über den inversen Starkeffekt bei den zweiten Gliedern der Hauptserien von Rubidium und Cäsium **77**, 307.

Zanstra, H. Über die Umkehrung gewisser radioaktiver Prozesse **77**, 391.

Zehnder, L. Zur Untersuchung ultravioletter Strahlung **80**, 699.

Zernike, F. Die Brownsche Grenze für Beobachtungsreihen **79**, 516.
Ziemecki, S. Über die Ramanspektren der Naphthalinderivate **78**, 123.
Zirkler, Joh. Paralipómena zur Glaskette Habers **77**, 126.
— Bemerkung zu der Arbeit von Kurt Sitte: „Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten“ **80**, 412.
Zuber, Rudolf. Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. II. Über einen Mikrodiffusionsapparat für ungefärbte Flüssigkeiten **79**, 280. III. Diffusionsmessungen an elektrisch neutralen Flüssigkeitsgemischen und Lösungen **79**, 291.
Zuber, Rudolf und Sitte, Kurt. Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. IV. Diffusionsmessungen an Elektrolytlösungen **79**, 306.
Zühlke, J. s. Kneser, H. O. **77**, 649.